



Bijdrage tot de kennis van het zilver

<https://hdl.handle.net/1874/240522>



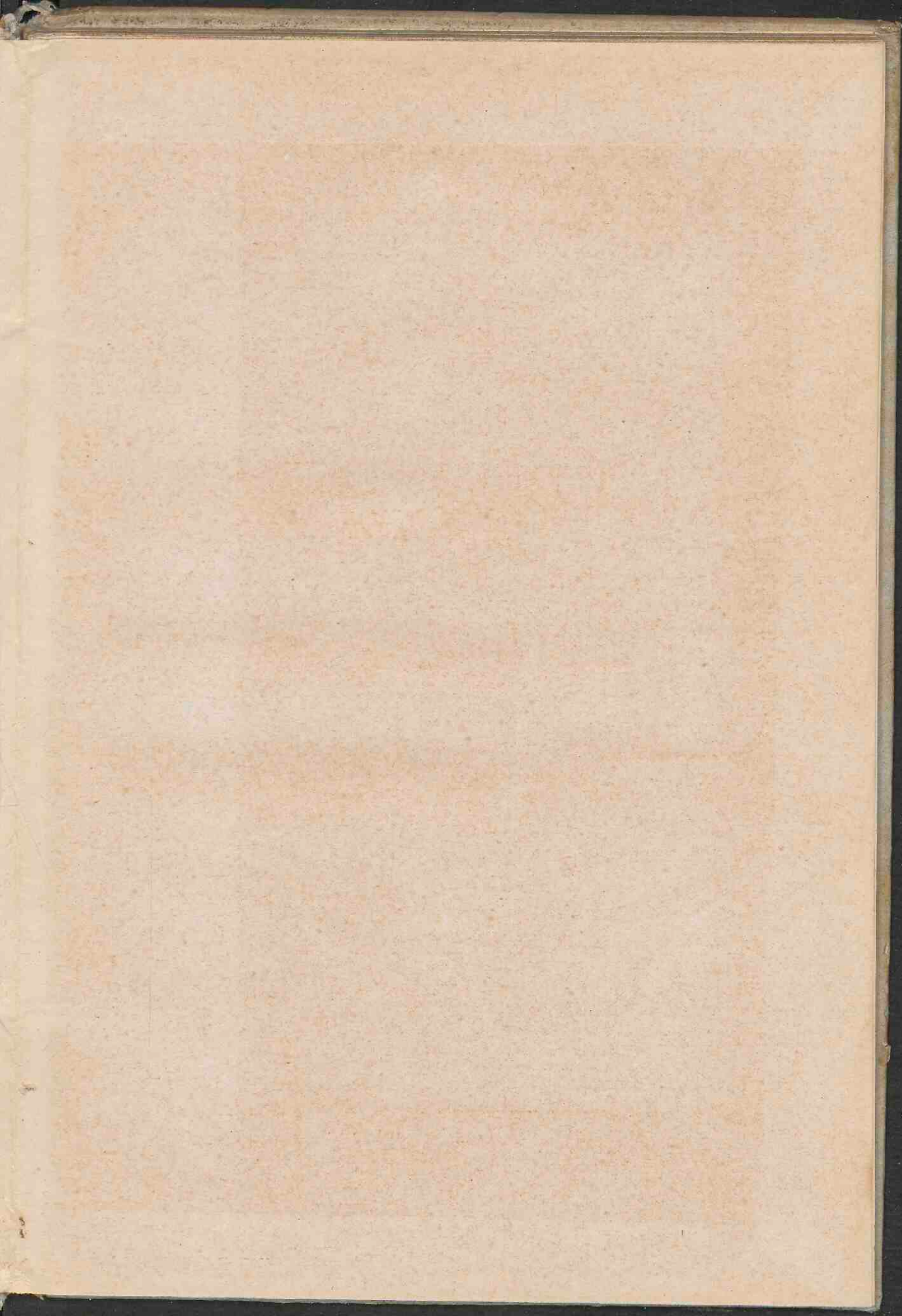
A. J. A. PRANGE.

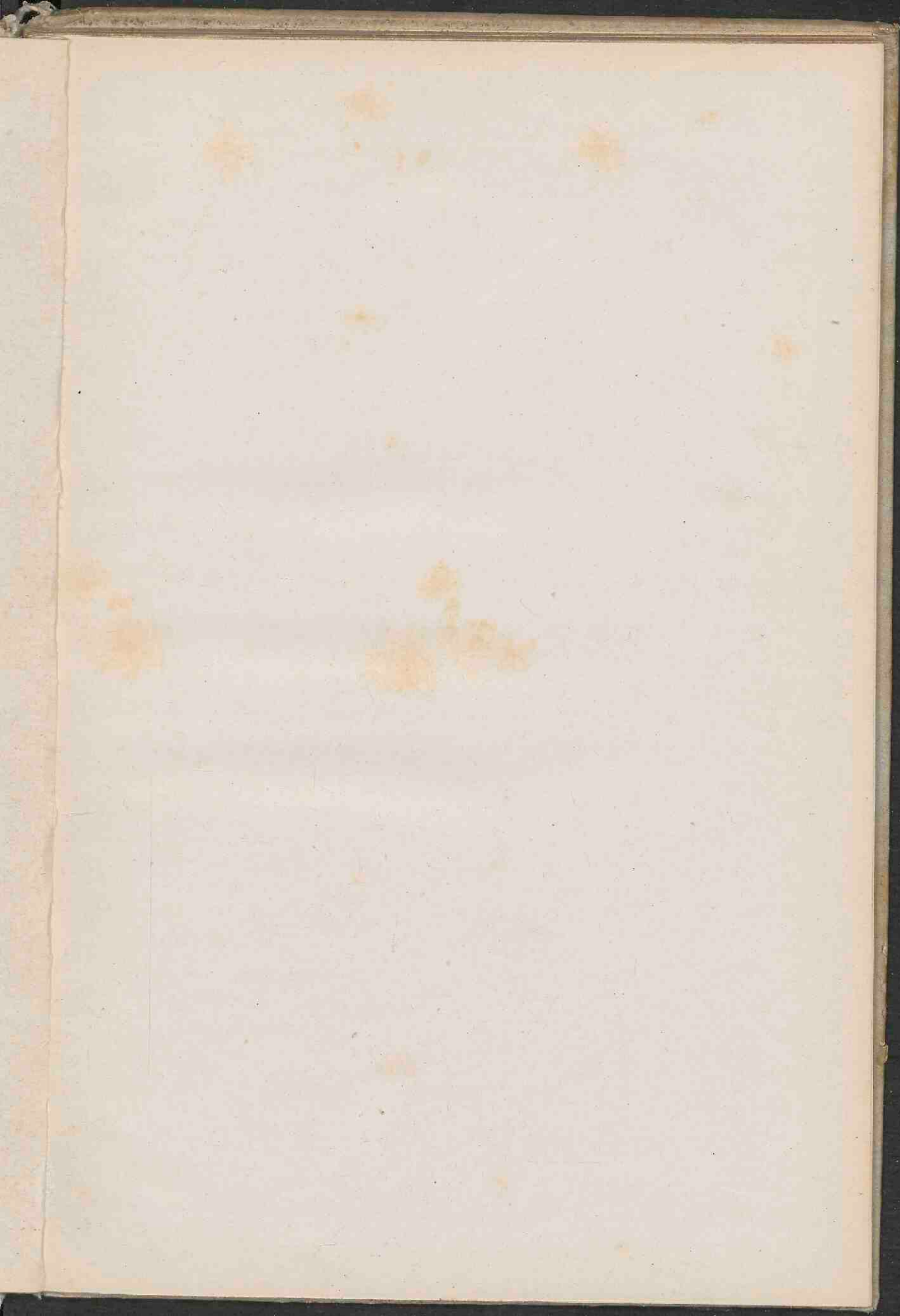
BIJDRAGE

TOT DE

KENNIS VAN HET ZILVER.

A. qu.
192





BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN HET ZILVER.

ORIGINEEL TOT DE KUNST VAN HET ZIEKEN

BIJDRAGE
TOT DE
KENNIS VAN HET ZILVER.

~~~~~  
PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Scheikunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Dr. J. A. C. OUDEMANS,

Hoogleeraar in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Woensdag den 11<sup>den</sup> Juni 1890, des namiddags te 3 uren,

DOOR

ALBERT JAN ANTONIE PRANGE,

geboren te Batavia.



UTRECHT  
A. J. VAN HUFFEL  
1890



BUDRAGE

1807

ADRIANUS VAN HET ZILVER

BROEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

BOEFBOHRER

Aan mijne Ouders.



*Aan het einde mijner akademische studiën in de scheikunde gekomen, is het mij een plicht, dien ik gaarne vervul, U, mijne leermcesters, Hoogleraren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, te danken voor het onderwijs, door mij van U genoten.*

*Weest overtuigd, dat ik, dit doende, volstrekt niet eene officiële plichtspleging vervul, doch voldoe aan een behoefte des harten.*

*Vooraf aan U, Hooggeleerde DIBBITS, hooggeachte Promotor, voel ik mij ten zeerste verplicht, niet alleen voor hetgeen Gij gedaan hebt voor het welslagen en goed eindigen mijner studiën, maar nog meer voor wat ik U te danken heb als vaderlijken vriend, die mij steeds met raad en daad ter zijde heeft gestaan.*

*In het laatste tijdperk mijner studiën ben ik ook met U, Hooggeleerde GRINWIS, in zeer nauwe aanraking ge-*

—

komen. Ik heb U daardoor leeren kennen als den geleerde en tevens (en dit staat in mijne herinnering bovenaan) als den zorgvollen, trouwen vriend zijner leerlingen, als den warmen verdediger hunner belangen.

Een woord van dank aan U, WelEdel Zeer Geleerde Heeren VAN DER PLAATS en VAN DER MEULEN, voor de belangstelling en hulp, mij bij mijne proeven beloond, mag voorzeker niet ontbreken.

Ten slotte wensch ik mijnen akademie-vrienden en kennissen een hartelijk gemeend: «Omnia fausta» toe.

UTRECHT, Juni 1890.

# INHOUD.

|                     | Bladz. |
|---------------------|--------|
| INLEIDING . . . . . | 1      |

## HOOFDSTUK I.

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| HISTORISCH OVERZICHT . . . . . | 3—28 |
| FARADAY . . . . .              | 3    |
| BAILEY en FOWLER . . . . .     | 4    |
| WÖHLER . . . . .               | 5    |
| ROSE . . . . .                 | 8    |
| VON BIBRA . . . . .            | 10   |
| NEWBURY . . . . .              | 11   |
| BAILEY en FOWLER . . . . .     | 12   |
| V. D. PFORDTEN . . . . .       | 13   |
| MUTHMANN . . . . .             | 14   |
| V. D. PFORDTEN . . . . .       | 17   |
| BAILEY . . . . .               | 19   |
| FRIEDHEIM . . . . .            | 19   |
| V. D. PFORDTEN . . . . .       | 20   |
| FRIEDHEIM . . . . .            | 21   |
| DRECHSEL . . . . .             | 22   |
| PILLITZ . . . . .              | 23   |
| CAREY LEA . . . . .            | 23   |
| Resumé . . . . .               | 26   |

## HOOFDSTUK II.

|                                                 | Bladz. |
|-------------------------------------------------|--------|
| <b>EIGEN ONDERZOEK</b> . . . . .                | 29     |
| <b>A. Roode vloeistof</b> . . . . .             | 29—42  |
| § 1. Bereiding . . . . .                        | 29     |
| „ 2. Eigenschappen . . . . .                    | 31     |
| „ 3. Proeven met poreuse membranen . . . . .    | 33     |
| „ 4. Optische proeven . . . . .                 | 35     |
| „ 5. Inwerking van het daglicht . . . . .       | 37     |
| „ 6. Invloed van de temperatuur . . . . .       | 38     |
| „ 7. Gehalte aan opgeloste stof . . . . .       | 39     |
| <b>B. Vaste stof</b> . . . . .                  | 43—60  |
| § 8. Bereiding . . . . .                        | 43     |
| „ 9. Eigenschappen . . . . .                    | 46     |
| „ 10. Samenstelling . . . . .                   | 47     |
| <b>C. Thermo-Chemische proeven</b> . . . . .    | 50—60  |
| § 11. Beschrijving van den toestel . . . . .    | 50     |
| „ 12. Oplossingswarmte van het zilver . . . . . | 52     |
| „ 13. Omzettingwarmte van het zilver . . . . .  | 57     |
| „ 14. Slotsom . . . . .                         | 60     |
| <b>STELLINGEN</b> . . . . .                     | 63     |

## INLEIDING.

---

Uit een theoretisch oogpunt beschouwd, bezit de studie van de eigenschappen der zuurstofverbindingen, die hetzij meer, hetzij minder zuurstof bevatten dan haar volgens de valentielcer toekomt, groote waarde. Want hoe men ook over die leer moge oordeelen, het is de plicht van iederen scheikundige, haar in alle gevolgtrekkingen stelselmatig door te zetten. Tot welke uitkomst men moge geraken en wat ook het lot moge zijn, dat der valentie-theorie verbeidt, in allen gevalle wordt de wetenschap een stap verder gebracht in de kennis van de eigenschappen der stof.

De studie van de lagere zuurstofverbindingen der elementen is ook vooral daarom van zoo overwegend belang, wijl de verklaring van haar bestaan grootere moeilijkheden oplevert dan de overeenkomstige verklaring van de structuur der hoogere of peroxyden.

Neemt men bij deze laatsten aan, dat de zuurstof-atomen in de molecule gebonden zijn en dus slechts met een deel hunner valentie op het andere element inwerken, deze verklaring kan bij sommige lagere oxyden niet baten, en den scheikundige rest, wanneer eenmaal het bestaan van zulke verbindingen bewezen zoude zijn, slechts het

dilemma: of de valentieeler te laten vallen, of aan te nemen, dat de elementen eene wisselende valentie bezitten.

Welke meening evenwel sommige scheikundigen hieromtrent mogen zijn toegedaan, er zijn eenige elementen, waaraan allen zonder onderscheid eene onveranderlijke valentie toeschrijven, waaronder zilver als een univalent en koolstof als een quadrivalent element.

Het bestaan eener verbinding van de samenstelling  $\text{Ag}_4\text{O}$  zoude dus, wilde men de valentieeler behouden, slechts deze uitlegging toelaten: zuurstof kan ook quadrivalent zijn.

Te verwonderen is het daarom niet, dat het bestaan van deze verbinding dikwerf een onderwerp van onderzoek is geweest. Door de onderzoekingen van CAREY LEA is eene interessante phase in het onderzoek gebracht en het scheen mij daarom wenschelijk, te trachten de juistheid van zijne onderzoekingen te controleeren, ten einde uit de resultaten een nieuw uitgangspunt te vinden voor het onderzoek naar het al of niet bestaan van zilveroxydule.

Met het doel, om eene bescheiden bijdrage in deze richting te leveren, zijn de proeven, waarvan dit geschrift het gevolg is, genomen in het Laboratorium voor Anorganische Scheikunde aan deze Universiteit.

Het proefschrift bestaat uit twee deelen: een historisch overzicht en de vermelding van eenige proeven, door mij verricht.

Aan het slot dezer inleiding zij het mij vergund, de hoop uit te spreken, dat het mij gegeven moge zijn, ook na mijne promotie, met proeven in deze richting te kunnen voortgaan.

## I.

### HISTORISCH OVERZICHT.

---

De eerste onderzoeker, die vermeldde, dat hij eene lagere zuurstofverbinding van het zilver dan het gewone zilveroxyde bereid had, was FARADAY <sup>1)</sup>. Deze merkte op, dat, wanneer men eene oplossing van zilveroxyde in ammonia aan de lucht blootstelde, er zich op de oppervlakte der vloeistof een glinsterend laagje vaste stof vormde, welke stof eene zuurstofverbinding van zilver was, zooals reeds BERTHOLLET <sup>2)</sup> had aangetoond.

FARADAY gloeide de stof in vasten toestand en ving het ontwijkende zuurstofgas op, waardoor hij de samenstelling van het oxyde bepaalde, welke samenstelling was: 7.5 deel zuurstof op 150 deelen zilver. Daar contrôleproeven hem leerden, dat het gewone zilveroxyde 7.5 deel zuurstof op 101.6 deelen zilver bevatte (de reductie op 7.5 deel zuurstof is het gevolg hiervan, dat toen ter tijde THOMSON'S aequivalentgewichten in zwang waren), trok hij hieruit het besluit, dat de door hem geanalyseerde

---

<sup>1)</sup> *Journal of Science*, IV, 268; *Journal de Physique et de Chimie*, IX, 107. A°. 1818.

<sup>2)</sup> *Annales de Chimie*, I, 56.

stof twee derden van het zuurstofgehalte van gewoon zilveroxyde bevatte. In onze tegenwoordige schrijfwijze zou dus de samenstelling van FARADAY'S lager oxyde zijn  $\text{Ag}_3\text{O}$ .

In het jaar 1887 onderwierpen BAILEY en FOWLER <sup>1)</sup> dit lagere oxyde aan een hernieuwd onderzoek. Zij losten versch neergeslagen zilveroxyde in eene sterke oplossing van ammonia op en lieten deze oplossing in eene luchtleidig gemaakte ruimte staan. Er scheidden zich klompjes van eene grijze (iron-gray) stof af, die op de vloeistof bleven drijven en van tijd tot tijd van de oppervlakte werden afgeschept. Deze stof was altijd vermengd met eene kleine hoeveelheid knalzilver, waarvan zij niet kon worden bevrijd. Dat zij zuurstof bevatte, toonden de onderzoekers aan door ze in een glazen buis te verwarmen in een stroom van koolzuur en het ontwijkende gas boven salpeterzuur op te vangen.

Analyses leerden hun, dat de stof 92.34 % zilver bevatte, hetgeen de samenstelling van het gewone zilveroxyde zeer nabij komt, waarvan het zilveragehalte 93.10 % bedraagt (berekend voor  $\text{Ag} = 107.3$  en  $\text{O} = 16$ ).

Zij trokken uit hunne onderzoekingen het besluit, dat FARADAY'S sub-oxyde niets anders is, dan eene modificatie van gewoon zilveroxyde, en schreven de afwijkingen in de uitkomsten hunner analyses met de berekening toe aan het gehalte aan knalzilver.

Opmerkelijk is het, dat zij uit FARADAY'S cijfers afleidden, dat de samenstelling zijner stof zoude zijn  $\text{Ag}_4\text{O}_3$  met een

---

<sup>1)</sup> *Journal of the Chemical Society*, 1887, p. 416.

zilveragehalte van 90 %, terwijl FARADAY evenwel (zie boven) de formule  $\text{Ag}_2\text{O}$  aangeeft met een zilveragehalte van 95 % (berekend 95.28 % Ag).

Eene mededeeling van FRICKE <sup>1)</sup>, waarin hij een neerslag beschreef, in eene oplossing van zilvernitraat ontstaan door bijvoeging eener oplossing van salpeterzuur tin-oxydule, en dat dus analoog zoude zijn aan het goudpurper van CASSIUS, vermeld ik hier slechts in het voorbijgaan.

In het jaar 1839 publiceerde WÖHLER <sup>2)</sup> zijne beroemde verhandeling over de verhouding van eenige zilverzouten ten opzichte van waterstofgas, die als de grondslag voor alle beschouwingen omtrent het bestaan van zilveroxyduleverbindingen kan worden beschouwd.

Het vermaarde handboek van GRAHAM—OTTO <sup>3)</sup> bevat over het zilveroxydule o. a. den volgenden volzin: «Die Existenz dieses Oxyds ist von WÖHLER unzweifelhaft dargethan worden».

Bij verhitting van zilverticitraat tot 100° C. in een stroom van waterstofgas wordt dit zeer spoedig door de geheele massa donkerbruin. WÖHLER beschouwde dit bruine poeder als een mengsel van citroenzuur zilveroxydule en vrij citroenzuur. Op een filter gebracht trok water het vrije zuur uit, en zoodra er weinig zuur meer vrij kwam, loste het oxydulezout *met eene donkere portwijnkleur* in water op. Deze oplossing had de eigenschap, om bij

<sup>1)</sup> *Poggendorff's Annalen*, XII, 285. A°. 1828.

<sup>2)</sup> *Liebig's Annalen*, XXX, 1.

<sup>3)</sup> *Ausführliches Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Dritte Abtheilung, Zweite Hälfte, Fünfte Auflage, S. 983, regel 2 v. o.

kookhitte onder zwakke gasontwikkeling ontleed te worden, eene eigenaardige, geelgroen en blauwachtig flikkerende tint aan te nemen en ontkleurd te worden, terwijl er later metallisch zilver uit werd neergeslagen.

Het citroenzuur zilveroxydule, een donkerbruin poeder, werd bij verhitting, evenals het oxydezout, in zilver ontleed onder zwakke ontploffing en bleek 76 % zilver te bevatten. Het was in ammonia oplosbaar met eene zeer intense, roodachtig gele kleur, terwijl ook deze oplossing bij verwarming eene overeenkomstige ontleding onderging als de oplossing in water.

Uit de roode oplossing van het zilveroxydulezout nu precipiteerde WÖHLER met bijtende potasch, onder ontkleuring der vloeistof, een zwaar, zwart poeder, dat hem het zuivere zilveroxydule scheen te zijn.

Opzettelijk voegde WÖHLER hieraan de volgende zinsnede toe (t. a. p. blz. 3): «Indessen ist es eigentlich nur die bestimmte schwarze Farbe, die dafür (d. w. z. het bestaan van zilveroxydule) spricht; denn seinem Verhalten nach könnte es eben so gut ein in dem Abscheidungsmoment aus dem Oxydul entstandenes inniges Gemenge von Silberoxyd und metallischem Silber seyn.»

Verder merkte WÖHLER op, dat dit zwarte poeder door inwerking van zuren oogenblikkelijk uiteen viel in metallisch zilver en oxydezout; ook ammonia had die inwerking. Zoutzuur veranderde het in een bruine stof, die of het chloruur, of een mengsel van zilverchloride en zilver moest zijn.

In eene tweede verhandeling <sup>1)</sup>, getiteld: «Ueber eine

<sup>1)</sup> *Liebig's Annalen*, CI, 363. A°. 1857.

neue Bildungsweise des Silberoxyduls», beschreef WÖHLER de bereiding van het zilveroxydule door reductie van het arsenigzuur zilver.

Hij was door analogie van de reductie, die eene oplossing van cupri-arseniaat door koken met geconcentreerde natronloog ondergaat, hiertoe gebracht.

De oplossing van arsenigzuur moest vrij zijn van antimonium, daar anders het neergeslagen zilverpreparaat antimoniumhoudend was. Hiertoe werd eene oplossing van arsenigzuur in ammonia zoo lang gekookt, totdat het grootste deel der ammonia vervluchtigd was en een groot gedeelte van het arsenigzuur zich had afgescheiden. De gefiltreerde oplossing nu werd met een overmaat van eene oplossing van zilvernitraat vermengd, door filtratie gescheiden van het neergeslagen zilverantimoniaat en daarna voorzichtig door ammonia geprecipiteerd.

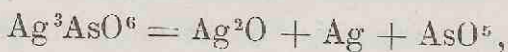
Dit gele arsenigzure zilver werd nu met geconcentreerde natronloog overgoten en verwarmd, waarbij het zwart werd. Ten einde de inwerking volkomen te maken, werd de vloeistof gedurende geruimen tijd gekookt en van het neergeslagen zwarte poeder afgegoten; dit werd op nieuw met geconcentreerde natronloog gekookt, zonder welke voorzorg het preparaat arsenikhoudend zou zijn.

Het nu neergeslagen zwarte poeder werd goed uitgewasschen en was na het drogen een zwaar, zwart poeder, dat bij verhitting gemakkelijk overging in grauwwachtig wit metallisch zilver en daarbij 2.4 % zuurstof verloor.

Daar zilveroxydule een zuurstofgehalte van 3.56 % bevat, zag WÖHLER deze stof aan voor een mengsel van zilver en zilveroxydule.

De natronloog bevatte nu *arsenikzuur* en bleek vrij te zijn van *arsenigzuur*.

WÖHLER stelde daarom het proces voor door de vergelijking:



of in ons teekenschrift overgebracht:



In het jaar 1860 verscheen wederom eene verhandeling van zijne hand, getiteld: «Neue Silberoxydulsalze <sup>1)</sup>,» waarin hij de bereiding van het molybdeenzure, wolframiumzure en chroomzure zilveroxydule beschrijft, alle bereid door de overeenkomstige zilveroxydezouten, in ammoniak opgelost, door middel van waterstofgas te reduceeren.

In het jaar 1857 had H. ROSE eene uitgebreide verhandeling «over de verhouding van zilveroxyde tot andere bases» in het licht gegeven. <sup>2)</sup> Eene oplossing van manganosulfaat, met een overmaat van zilveroxyde behandeld, werd spoedig donkerzwart: het neerslag bevatte mangaan en zilver; de bovenstaande vloeistof was mangaanvrij.

Het neerslag, zwart van kleur, bevatte geen zwavelzuur en bestond uit 75.56 % zilveroxyde en 23.49 % mangaanoxydule. Daar het evenwel in de koude niet in salpeterzuur oploste, vatte ROSE de samenstelling op als te zijn: zilveroxydule + mangaanoxysilber, en stelde hij de reactie voor door de vergelijking:



Ook ferrozouten toonden overeenkomstige verschijnselen:

<sup>1)</sup> *Liebig's Annalen*, CXIV, 119. A°. 1860.

<sup>2)</sup> *Poggendorff's Annalen*, CI; 214, 321, 497. A°. 1857.

Eene oplossing van zilvernitraat, waaraan zooveel ammonia was toegevoegd, dat het ontstane neerslag weder was opgelost, werd door bijvoeging van eene oplossing van ferrosulfaat onmiddellijk donkerzwart. De gevoeligheid dezer reactie stelde ROSE gelijk <sup>1)</sup> met de bekende reactie van ferrocyaankalium op ferrozouten. Daar ferrizouten geene reactie vertoonden met de ammoniakhoudende zilveroplossing, kon deze reactie worden toegepast om bij aanwezigheid van ferrizouten sporen van ferrozout aan te toonen.

Eene oplossing van 1 deel ferrosulfaat op 10000 deelen water gaf de reactie nog zeer duidelijk; eene oplossing van 1 op 100000 nog merkbaar en eene oplossing van 1 op 1,000000 zeer flauw.

De stof bevatte ferri-oxyde en zilveroxydule en daarbij nog ferro-oxyde en water. Vrij van ferro-oxyde verkreeg ROSE de verbinding, wanneer hij zilver-oplossing in overmaat nam: het precipitaat was dan samengesteld uit één molecule zilveroxydule, verbonden met één molecule ferri-oxyde.

De proeven van WÖHLER zijn in de laatste vijftien jaren dikwijls herhaald, eensdeels met het doel om het al of niet bestaan van zilveroxydule-verbindingen aan te toonen, anderdeels met het doel om de samenstelling van het door het licht ontlede zilverchloride op het spoor te komen.

Zooals bekend is, heeft de vraag naar het bestaan van een met het zilveroxydule overeenkomend chloride vele gemoederen in beweging gebracht en was het al of niet

<sup>1)</sup> T. a. p. blz. 323.

bestaan van een stof van de samenstelling  $\text{Ag}_2\text{Cl}$ , die dan uit het gewone zilverchloride zou ontstaan door inwerking van het licht, eene *question brûlante*.

De eerste, die met laatstgenoemd doel de proeven van WÖHLER herhaalde, was VON BIBRA.<sup>1)</sup> Hij bereidde de meergenoemde roode oplossing van zilveroxydule-citraat, door zeer fijn verdeeld zilvercitraat bij  $100^\circ$  te reduceeren door waterstofgas. Na eene verhitting, gemiddeld van 7 tot 8 uren, bereikte hij een constant gewicht. Na neerslaan met zoutzuur, werd het ontstane preparaat goed uitgewasschen en bestond het blijkbaar uit chloor en zilver. Ammonia loste er (of de stof daarbij ontleed werd, vermeldt VON BIBRA niet) chloorzilver uit op, terwijl de achtergeblevene stof zilver bleek te zijn, in salpeterzuur oplosbaar.

Evenzoo loste salpeterzuur evenveel op, als door ammonia niet was opgelost, terwijl de in salpeterzuur onoplosbare stof zilverchloride bleek te zijn.

Als gemiddelde van vijftien, onderling goed overeenstemmende analyses (waarvan v. BIBRA evenwel de getallen niet opgeeft) vond hij voor de samenstelling van het preparaat 80.22 %  $\text{AgCl}$  en 19.78 %  $\text{Ag}$ , hetgeen overeenkomt met de formule  $\text{Ag}_4\text{Cl}_3$  (welke zoude leveren 79.95 %  $\text{AgCl}$  en 20.05 %  $\text{Ag}$ ), aannemende, dat zoowel salpeterzuur als ammonia deze stof splitste in zilverchloride en zilver.

Nam WÖHLER dus voor de samenstelling van het zilverchloruur (in analogie met het zilveroxydule) aan de formule  $\text{Ag}_2\text{Cl}$  (in hedendaagsche schrijfwijze), VON BIBRA vond er voor  $\text{Ag}_4\text{Cl}_3$ .

<sup>1)</sup> *Journal für praktische Chemie*, (2) XII, 39. A°. 1875.

Naar aanleiding van eene verhandeling over de inwerking van het licht op zilverchloride <sup>1)</sup> onderwierp SPENCER H. NEWBURY <sup>2)</sup> in 1886 WÖHLER's zilveroxydule aan een hernieuwd onderzoek.

Hij reduceerde het zilvertitraat, dat zorgvuldig *in vacuo* gedroogd was, door waterstofgas, hetwelk eerst door een roodgloeiende buis gevoerd en daarna door zwavelzuur en chloorcalcium gedroogd was.

In tegenstelling met VON BIBRA was het hem, ondanks alle maatregelen, onmogelijk, een constant gewichtsverlies te verkrijgen. Het zwarte poeder leverde, met water behandeld, eene roode oplossing, die, hoewel rood bij doorgelaten licht, bij opvallend licht onveranderlijk grauw en wolkachtig was <sup>3)</sup>.

Behandelde hij de zwarte stof met zoutzuur, zoo ontstond er een bruinachtig neerslag, dat de vloeistof een aanzien gaf van gestremde melk. Ammonia loste hieruit chloorzilver op, maar in veranderlijke hoeveelheid, overeenkomstig den duur der verhitting van het zilvertitraat.

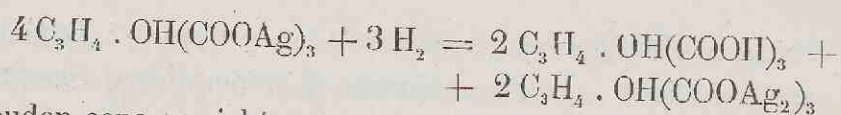
Terwijl VON BIBRA een constant gehalte aan chloorzilver van 80.22 % gevonden had, bleek het NEWBURY, dat dit gehalte wel tot beneden 40 % kon dalen.

Hij merkte verder op, dat de verklaringen van WÖHLER en VON BIBRA over het ontstaan van het zilveroxydule-citraat niet juist konden zijn. Het in vrijheid stellen van citroenzuur en de vervanging van zilver door waterstof volgens de vergelijking:

<sup>1)</sup> *American Chemical Journal*, VI, 407. A°. 1884.

<sup>2)</sup> *American Chemical Journal*, VIII, 196. A°. 1886.

<sup>3)</sup> T. a. p. blz. 199.



zouden eene gewichtsvermeerdering bewerken, en dus kon van gewichtsverlies geen sprake zijn. Hij merkte op, dat de reactie niet zoo eenvoudig was, daar er water en kooldioxyde ontweken, en kwam dus tot de overtuiging, dat de reactie moest worden toegeschreven aan afscheiding van zilver en ontleding van het vrijgekome citroenzuur.

BAILEY en FOWLER, die, zooals vermeld is, het preparaat van FARADAY nader hadden onderzocht, maakten in hetzelfde artikel hunne onderzoekingen omtrent WÖHLER's zilveroxydule openbaar.

Ook zij merkten op, dat het gewichtsverlies, door het zilvecitraat ondergaan, afhing van den duur der verhitting en dat er water en kooldioxyde werd gevormd.

Na eene inwerking van 36 uren was er nog eene, hoewel geringe gewichtstoename merkbaar van de zwavelzuur- en kalihydraat-buisjes, waardoor het waterstofgas na het verlaten der buis met zilvecitraat moest strijken.

De samenstelling van het zwarte poeder verschilde ook naar gelang van den duur der inwerking van het gas. Nadat het door water bevrijd was van het gehalte aan vrij zuur, bevatte het (na droging) 66.08% zilver, wanneer het waterstofgas twee uren lang had ingewerkt. Na eene inwerking van 36 uren bevatte het 85.80% zilver.

Het vrijgekomen zuur was niet, gelijk te voren werd aangenomen, citroenzuur, maar kwam in chemische geaardheid met itaconzuur overeen, hoewel BAILEY en FOWLER moenden te mogen veronderstellen, dat het uit

een mengsel van verschillende zuren bestond. Gebrek aan stof deed hen evenwel van het onderzoek van dit mengsel afzien.

Hunne ondervinding omtrent de roode vloeistof, uit de zwarte stof ontstaan, strookte geheel met die van NEWBURY. In een straal opvallend licht van groote lichtsterkte bezien, was de vloeistof dof en had een groenachtige tint. Bij langdurig staan veranderde de kleur (gezien bij doorgelaten licht) van rood tot groenachtig, van groenachtig tot bruin en ten langen leste tot zwart toe, wanneer er zich een zeer fijn zwart neerslag begon af te scheiden.

Zij schreven dus de kleur der roode vloeistof toe aan uiterst fijn verdeeld metallisch zilver.

Was derhalve de opvatting van NEWBURY en die van BAILEY en FOWLER in lijnrechte tegenspraak met die van WÖHLER, welke de vloeistof hield voor opgelost citroenzuur zilveroxydule, de opvatting van WÖHLER bleef ook niet zonder verdediging.

In het jaar 1885 publiceerde VON DER PFORDTEN <sup>1)</sup> eene «Vorläufige Mittheilung», waarin hij mededeelde, dat hij WÖHLER's opvatting van de roode vloeistof deelde, op grond van de doorschijnendheid der vloeistof, die hem een absorptieband in het rood leverde, zonder eigenaardige strepen. Verder scheen hem, wanneer hij uit zilverzouten door reduceerende middelen roode oplossingen verkreeg (b. v. door phosphorig- en zwaveligzuur), de

<sup>1)</sup> *Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch.*, XVIII, 1407; A°. 1885.

eenige juiste verklaring toe, aan te nemen, dat er zilver-oxydulezouten waren gevormd.

In den tijd, verlopen tusschen de voorloopige mededeeling en de daaropgevolgde eerste verhandeling van v. D. PFORDTEN, was er van de hand van MUTHMANN <sup>1)</sup> over hetzelfde onderwerp een opstel verschenen. Hierin richtte hij zich eerst tegen de opvatting van WÖHLER, die aannam, dat bij verhitting van zilver-molybdeenaat, chromaat en wolframaat en overvoering van waterstofgas de overeenkomstige oxydule-zouten zouden ontstaan, op grond van analyses, in zijn laboratorium door RAUTENBERG verricht.

Op grond van eene waarneming van DÉBRAY <sup>2)</sup>, die gevonden had, dat uit eene oplossing van molybdeenzuur zilver in ammonia door verdamping van de ammonia het molybdeenaat onveranderd weer werd afgescheiden, vermoedde hij reeds, dat RAUTENBERG's produkt, bij welks bereiding de weggevoerde ammonia niet door versche was vervangen, in hoofdzaak uit onveranderd zilver-molybdeenaat zou bestaan.

Inderdaad bestond het zwarte poeder, volgens de methode van RAUTENBERG bereid, onder het microscoop bezien, uit doorzichtige octaëders, doorzaaid met zwarte stippels. Loste hij nu de octaëders in ammonia op, zoo bleef er niets anders over dan de zwarte massa, die uit metallisch zilver bleek te bestaan.

Verving hij bij de bereiding van het zwarte poeder de

<sup>1)</sup> *Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch.*, XX, 913; A°. 1887.

<sup>2)</sup> *Comptes rendus*, 6, 735; A°. 1867.

verdampte ammonia door versche, zoo scheidde zich een zwart poeder af, dat een zilveragehalte van 99.83% bezat en dus metallisch zilver bleek te zijn. Evenzoo was dit het geval met de door reductie uit zilverchromaat en wolframaat bereide stoffen.

Hierna onderwierp hij het door reductie van zilvercitraat ontstane zilverzout aan een onderzoek. Zijne ondervinding bij het reduceren van zilvercitraat kwam geheel overeen met die van NEWBURY. Het meest geconcentreerd en vrij van vreemde bijmengselen verkreeg hij de roode vloeistof, wanneer hij de zwarte stof met ammonia behandelde.

Hierin lag voor hem iets vreemds: terwijl namelijk alle zilveroxydule-verbindingen bij toevoeging van ammonia overgingen in het overeenkomstige oxydezout onder afscheiding van metallisch zilver, zou dit dus alleen bij het citroenzure zilveroxydule niet het geval zijn.

De vloeistof nu, uit het reductieproduct van zilvercitraat, door middel van ammonia verkregen, was volkomen helder, intens rood van kleur en had de volgende opmerkelijke eigenschappen:

Voegde men bij deze vloeistof eene oplossing van een zuur of van het een of ander indifferent zout, dan verdween de roode kleur onmiddellijk, en er ontstond een zwart neerslag, dat bij onderzoek metallisch zilver bleek te zijn.

Dierlijke kool onttrok aan de roode vloeistof het kleurende bestanddeel en wel zoo spoedig, dat 50 c.M<sup>3</sup> der vloeistof binnen drie minuten door schudden met dierlijke kool waren ontkleurd.

Verder bracht MUTHMANN eene groote hoeveelheid vloeistof

stof in een dialysator. De doorgelaten vloeistof was volkomen kleurloos: de stof was derhalve colloïde. Hoewel zich in den dialysator na verloop van eenige dagen eene geringe hoeveelheid metallisch zilver had afgezet, was de gefiltreerde vloeistof nog altijd zeer rood van kleur en veel bestendiger geworden.

Bij bevrozing werd de in de vloeistof voorhandene vaste stof geheel neergeslagen in den vorm van een uiterst fijn verdeeld, zwart poeder.

Voegde hij bij de roode vloeistof eene oplossing van Arabische gom, zoo bleef de vloeistof volkomen helder; sloeg hij nu de Arabische gom met alcohol neder, zoo werd de geheele vloeistof ontkleurd, terwijl bij uitwassching van den alcohol door water alles wederom opgelost werd.

MUTHMANN trok hieruit de gevolgtrekking, dat WÖHLER's roode vloeistof niets was dan in water zeer fijn verdeeld zilver.

Evenals NEWBURY maakte ook hij de opmerking, dat de vloeistof zeer weinig stof bevatte, daar 350 c.M<sup>3</sup> der vloeistof, die zóó donker gekleurd was, dat een laag van 1 c.M. dikte het licht in het geheel niet meer doorliet, 0.26 gram vaste stof bevatte, hetgeen een gehalte van 0,0743 % zoude zijn.

Zooals reeds gezegd is, was VON DER PFORDTEN evenwel tot eene geheele tegenovergestelde opvatting van de roode vloeistof gekomen.

In zijne lijvige «Erste Abhandlung» <sup>1)</sup>, die eenige maanden

<sup>1)</sup> *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, XX, 1458; A°. 1887.

na het artikel van MUTHMANN verscheen, sprak hij dan ook de overtuiging uit, het bestaan van zilveroxydule-verbindingen met zekerheid te hebben bewezen.

Hij bereidde deze verbindingen voornamelijk op twee wijzen:

1°. door reductie van zilvernitraat met wijnsteenzuur;

2°. door reductie van zilvernitraat met phosphorigzuur.

Het zou mij te ver buiten het onderwerp voeren, wanneer ik hier dit artikel in al zijne bijzonderheden wilde nagaan, te meer, daar de schrijver de bespreking van de eigenschappen dezer oxydule-verbindingen uitstelde tot eene (evenwel nog niet verschenen) volgende verhandeling.

Hier zij slechts opgemerkt, dat hij het wijnsteenzure zilveroxydule op de volgende wijze bereidde:

Een schaal wordt met  $1\frac{1}{2}$  Liter water gevuld en hierin  $20\text{ c.M}^3$  van eene oplossing van neutraal wijnsteenzuur natrium gegoten, die 125 gram zout per Liter bevat. Voeg hierbij eene oplossing van 2 gram zilvernitraat en roer flink om. Druppel er dan onder sterk omroeren  $2\text{ c.M}^3$  van eene verdunde natronloog bij, die 40 gram NaOH per Liter bevat. Na eenige uren gewacht te hebben, schenkt men de bovenstaande vloeistof af en behandelt ze wederom met  $2\text{ c.M}^3$  der natronloog.

Dat de vloeistoffen zoo uiterst verdund moeten zijn, is duidelijk, daar er bij grootere concentratie metallisch zilver uit zoude neerslaan (LIEBIG's verzilveringsproces).

Het in de schaal gevormde neerslag, een fijn, zwart poeder, wordt nu door decanteeren met eene oplossing van natriumsulfaat van het aanhangende zilveroxydezout bevrijd en daarna op het oxydule verwerkt.

Het phosphorigzure zout van zilveroxydule wordt bereid door bij 10 gram zilvernitraat, in 20 c.M<sup>3</sup> water opgelost, onder omschudden zooveel ammonia te voegen, dat het neerslag weer oplost. Hierbij worden nu 4 c.M<sup>3</sup> van eene geconcentreerde oplossing van phosphorigzuur (verkregen door 1 deel gekristalliseerd zuur in 2 deelen water op te lossen) onder heftig schudden druppelsgewijze bijgevoegd, van het zwarte neerslag afgefiltreerd en nog eens met 4 c.M<sup>3</sup> phosphorigzuur behandeld. Ook dit zout bewerkte v. D. PFORDTEN onmiddellijk op het oxydule.

Het zilveroxydule nu, op eene der twee aangegeven wijzen bereid, was een donkerzwart, amorph poeder, dat reeds boven zwavelzuur in den exsiccator eenigszins ontleed werd, zoodat de gedroogde preparaten bij gloeiing slechts 1 tot 2.5 % zuurstof verloren, terwijl het zuivere zilveroxydule 3.56 % zuurstof zoude moeten verliezen.

Dat de stof werkelijk zilveroxydule was en dus de samenstelling  $\text{Ag}_2\text{O}$  zoude bezitten, trachtte v. D. PFORDTEN aan te toonen door oxydatie van de vochtige stof door middel van met zwavelzuur aangezuurd kaliumpermanganaat. Hij ging daarbij uit van de veronderstelling, dat zilver zelf niet door dit mengsel werd aangetast. Bepaalde hij nu in de oplossing het gehalte aan zilver, dan wist hij door vergelijking van het aantal c.M<sup>3</sup> verbruikt kaliumpermanganaat met het zilveragehalte, de verhouding van zilver tot zuurstof, die hij vond te zijn 4 : 1.063 (gemiddelde van drie waarnemingen).

Deze verhandeling lokte eene scherpe kritiek uit van de zijde van BAILEY en van FRIEDHEIM.

BAILEY <sup>1)</sup> wendde zich uitsluitend tegen de bereiding van het zilveroxydule uit het wijnsteenzure zout. Hij merkte op, dat het zeer lastig, bijna ondoenlijk is, de stof van het aanhangende alkali door decantatie te bevrijden en verweet v. D. PFORDTEN, dat hij geene voorzorgsmaatregelen genomen had om sporen van organische stof (in dit geval wijnsteenzuur) te verwijderen.

Hij kwam dus tot de slotsom, dat de gevolgtrekkingen van v. D. PFORDTEN geen hooge mate van waarschijnlijkheid bezaten.

FRIEDHEIM <sup>2)</sup> daarentegen bestreed de meening van v. D. PFORDTEN, dat fijn verdeeld zilver door een mengsel van zwavelzuur en kaliumpermanganaat niet zoude worden geoxydeerd, door een proef, waarin hij aantoonde, dat fijn verdeeld zilver, volgens de methode van STAS bereid, wel degelijk door dit mengsel geoxydeerd werd <sup>3)</sup>.

Verder had hij bij een preparaat, volgens de eerste methode (wijnsteenzuur-methode) van v. D. PFORDTEN bereid, de verhouding tusschen zilver en zuurstof niet als 4 : 1, maar als bijna 2 : 1 gevonden, terwijl het preparaat na gloeien eene niet onbelangrijke hoeveelheid koolstof achterliet.

In zijne tweede verhandeling <sup>4)</sup> trachtte v. D. PFORDTEN

<sup>1)</sup> *Chemical News*, LV, 263. A°. 1887.

<sup>2)</sup> *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, XX, 2554. A°. 1887.

<sup>3)</sup> Van de juistheid dezer opmerking heb ik mij door persoonlijke proefneming overtuigd.

<sup>4)</sup> *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, XX, 3375. A°. 1887.

zich te verdedigen tegen de bezwaren, die tegen zijne eerste verhandeling waren ingebracht. Aan BAILEY merkte hij op, dat, mocht hij al verzuimd hebben, voorzorgsmaatregelen te nemen om sporen van organische bestanddeelen te verwijderen, dit toch alleen van invloed kon zijn op het preparaat, door middel van wijnsteenzuur bereid, en geenszins op het preparaat, door phosphorigzuur verkregen. Daar deze preparaten dezelfde uitkomsten hadden opgeleverd, achtte hij de bezwaren van BAILEY genoegzaam wederlegd.

In den breede wendde hij zich nu tegen het bezwaar van FRIEDHEIM. Terwijl hij vroeger opgegeven had, dat zilver *niet* door kaliumpermanganaat en zwavelzuur werd aangetast, wijzigde hij dit nu in zooverre, dat het zilver wel is waar werd aangetast, doch uiterst langzaam. Bij afwezigheid van lucht werd het zilver in het geheel niet aangetast. Dus hield hij zijne bewering staande, dat het oxydeeren van zijn preparaat door zwavelzuur en kaliumpermanganaat beslist bewees, dat dit preparaat eene lagere zuurstofverbinding van zilver was.

Verder wees hij er op, dat hij voor het bestaan van zilveroxydule nog een tweede bewijs had aangevoerd, t. w. de onmogelijkheid, om zijn preparaat met kwik te amalgameeren. Terwijl anders kwik met de grootste gemakelijkheid zilveramalgama vormt, bleef zijn preparaat, zelfs na 12 uren met kwik geschud te zijn, onveranderd. Ook hieruit trok hij het resultaat, dat zijn preparaat was zilveroxydule en niet, zooals FRIEDHEIM meende, verontreinigd metallisch zilver.

Het antwoord van dezen laatsten liet niet lang op zich wachten <sup>1)</sup>. In de eerste plaats wees hij er op, dat het argument, dat het preparaat geen zilver kon zijn, daar V. D. PFORDTEN'S preparaat *onmiddellijk* en zilver *langzaam* wordt geoxydeerd, volstrekt niet opgaat.

Volkomen juist en krachtig schreef hij <sup>2)</sup>:

«Wissen wir doch, dass ein und derselbe Körper je  
«nach der Darstellungsmethode ganz verschiedene Eigen-  
«schaften besitzen kann! Man denke an das bei gelinder  
«Temperatur durch Reduktion im Wasserstoffstrom und  
«das durch starkes Glühen in demselben dargestellte  
«Eisen; ersteres ist pyrophorisch, letzteres nicht; an die  
«verschieden leichte Löslichkeit des durch Reduktion seiner  
«Salze mittelst Zinks erhaltenen schwammförmigen Zinns in  
«Salzsäure in Gegensatz zu der des geschmolzenen, an die  
«ungleich leichte Oxydirbarkeit natürlich vorkommender  
«und durch Schmelzen aus ihren Componenten hergestellter  
«Schwefelverbindungen, Beispiele, die sich in's Hundert-  
«fache vermehren lassen, und man wird doch nicht anstehen  
«zuzugeben, dass darin, ob ein Körper momentan oder  
«langsam oxydirt werde, kein Beweis, ja nicht einmal ein  
«Anhaltspunkt für seine wirkliche Zusammensetzung er-  
«blickt werden kann. Wissen wir doch grade vom Silber,  
«dass es nach der Darstellung weiss, grau, matt, dunkel-  
«grau oder schwarz aussehen kann. Ob die Reaction mit  
«Permanganat schnell oder langsam eintritt, beweist an

---

<sup>1)</sup> *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, XXI, 337. A°. 1888.

<sup>2)</sup> T. a. p. blz. 309.

«sich gar nichts; oder sollte etwa das pyrophorische Eisen etwas anderes sein, als das, welches diese Eigenschaft nicht theilt? Auch hier liegt ja der Unterschied nur in einer verschieden leichten Oxydirbarkeit.»

Doch ook de bewering, dat zilver slechts langzaam geoxydeerd zou worden door het meergenoemde mengsel van permanganaat en zwavelzuur, bestreed FRIEDHEIM op grond van eene proefneming, waarbij een zilverspiegel in het luchtledige in aanraking gebracht werd met het oxydeerende mengsel. Steeds werd in minder dan een minuut al het zilver opgelost.

Verder werd het argument, dat het preparaat van v. D. PFORDTEN, omdat het zich niet met kwik amalgameerde, geen zilver kon zijn, evenmin geheel onaangestast gelaten. FRIEDHEIM sloeg uit eene oplossing van zilvernitraat door middel van zeer fijn verdeelde gebrande magnesia het zilveroxyde neer, welk zilveroxyde zich zeer innig met de magnesia vermengde. Na het drogen en gloeien was het een zeer innig mengsel van magnesia en zilver geworden. Dit mengsel nu staat het zilver zeer moeilijk aan kwik af en zelfs na innig contact met het laatste gedurende eene tijdsruimte van 12 uren was ruim 40 % van het zilver nog niet geamalgameerd.

Op deze repliek heeft v. D. PFORDTEN niet meer geantwoord.

Volledigheidshalve zij nog even de mededeeling van DRECHSEL <sup>1)</sup> vermeld, dat eene oplossing van zilver-

<sup>1)</sup> *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, XX, 1455. A°. 1887.

nitraat, vermengd met eene pepton-oplossing, bij het staan eene roode oplossing geeft, die door doorvoeren van ozon wederom ontkleurd wordt.

Verder had PILLITZ <sup>1)</sup> in 1882 het lichaam bestudeerd, dat uit eene oplossing van zilvernitraat neergeslagen wordt door eene oplossing van antimoniumoxyde in overmaat van kaliloog. Dit zoogenaamde zilveroxydule bestaat uit een mengsel van zilver, zilveroxyde en eene verbinding van zilver en antimonium. Eene soortgelijke uitkomst verkreeg hij bij reductie van zilvernitraat in oplossing door eene met een overmaat van kalihydraat voorziene oplossing van stannochloride.

In den laatsten tijd verschenen eenige zeer opmerkenwaardige artikelen van de hand van een Amerikaanschen onderzoeker, CAREY LEA.

Uit den titel zijner eerste verhandeling «On allotropic forms of Silver» <sup>2)</sup> is reeds op te maken, dat deze geleerde het bestaan van zilveroxydule in twijfel trekt. In zijne inleiding bestreed hij de juistheid der meening van MUTHMANN (zie pag. 15), als zoude, wanneer eene stof in colloïdalen toestand verkeert en door middel van dierlijke kool aan de oplossing onttrokken wordt, deze stof niet opgelost zijn, doch in zwevenden toestand verkeeren.

Zijne op later aangegeven wijze bereide, roode vloeistof kon volgens optische methoden bewezen worden

<sup>1)</sup> *Zeitschrift für Analytische Chemie*, XXI, 27, 496. A°. 1882.

<sup>2)</sup> *American Journal of Science*, (3) XXXVII, 476. A°. 1889, woordelijk overgenomen in *Chemical News* van 19 en 26 Juli en 2 Augustus 1889.

eene ware oplossing te zijn. Evenwel gaf hij niet aan, welke methoden hij hiervoor gebruikt had en deelde hij ook geene uitkomsten mede. Hij bereidde deze oplossing door reductie van eene oplossing van zilvernitraat door eene oplossing van citroenzuur ijzeroxydule.

De allotropische vormen van zilver, die hij bereidde, waren drie in getal, te weten:

- A. Oplosbaar zilver, donkerrood in oplossing, lichtpaars, blauw of groen in vochtigen, schitterend blauw-achtig groen, metaalglanzend in drogen staat.
- B. Onoplosbare modificatie van A.
- C. Goudkleurig zilver, onoplosbaar in water.

Deze drie modificaties van zilver vertoonden de volgende gemeenschappelijke eigenschappen:

- 1°. Zij werden door kwik gemakkelijk geamalgameerd.
- 2°. Zij werden door inwerking van verdunde minerale zuren, zonder gasontwikkeling, in gewoon zilver omgezet.
- 3°. Zij gaven met de halogenen prachtige kleurreacties.

Het zij mij vergund, in verband met het doel van dit proefschrift, alléén een overzicht te geven van hetgeen CAREY LEA omtrent het oplosbare zilver medegedeeld heeft.

Hij bereidde dit zilver door 200 c.M<sup>3</sup> van eene oplossing van zilvernitraat (10 %) neer te slaan door een mengsel van 200 c.M<sup>3</sup> van eene oplossing van ferrosulfaat (30 %) en 280 c.M<sup>3</sup> van eene oplossing van natriumcitraat (40 %), bij welk mengsel, ter neutralisatie van het ferrosulfaat, 50 c.M<sup>3</sup> van eene oplossing van natriumhydroxyde (10 %) was gevoegd. De vloeistof werd gedu-

rende eenigen tijd flink geroerd, om de inwerking volledig te maken. Onmiddellijk ontstond een neerslag van eene lichtpaarse kleur, welke kleur evenwel verdween, zoodra het neerslag niet meer door de moederloog werd bedekt. Hij decanteerde, als het neerslag bezonken was, de bovenstaande vloeistof en wiesch het neerslag uit met eene oplossing van ammoniumnitraat, dat de oplossing tegenhoudt.

De stof, zooveel mogelijk van de ijzerzouten gezuiverd door uitwasschen met ammoniumnitraat, had, nadat het ammoniumnitraat door alcohol was verwijderd, na droging een zilveragehalte van 97.27 %, terwijl 0.9 % ijzer werd aangetoond.

Bij verhitting gaf de stof geen water of zuurstof af, doch slechts sporen van kooldioxyde, blijkbaar van het aanhangende citroenzuur afkomstig. Hij beschouwde het neerslag dus als metallisch zilver, oplosbaar in water. Blijkbaar met tegenzin trok hij evenwel deze conclusie, daar hij er bijvoegde, dat „indien hij eenige andere uitlegging had kunnen geven aan deze feiten, hij het gedaan zoude hebben.” <sup>1)</sup>

De roode oplossing dezer stof vertoonde het eigenaardige verschijnsel, dat de toevoeging van bijna iedere oplosbare neutrale stof de opgeloste stof daaruit onmiddellijk neersloeg. Hij vond geen enkele stof, welke die eigenschap niet bezat.

In zijn tweede artikel <sup>2)</sup> voerde hij nieuwe bewijzen

<sup>1)</sup> T. a. p. blz. 486.

<sup>2)</sup> *American Journal of Science*, (3) XXXVIII, 47. A°. 1890.

aan voor zijne meening, dat de oplosbare stof metallisch zilver zou zijn.

Bracht hij het neerslag, in de oplossing van zilvernitraat gevormd, op een filter en bevrijdde hij het, door middel van eene waterluchtpomp, zooveel mogelijk van de moederloog, dan gaf deze stof, in water opgelost, eene neutrale oplossing. Dampte hij nu de oplossing op een waterbad in, totdat het zilver zich als een spiegel had neergezet, dan bleef de oplossing neutraal. Hieruit maakte hij de gevolgtrekking, dat de stof metallisch zilver moest zijn.

Deze conclusie acht ik evenwel niet gewettigd. Wel is waar bewijst CAREY LEA daarmede wel, dat de door hem bereide stof geen zilverzout is, doch niet, dat het geen zuurstofverbinding is.

Het licht werkte op alle drie de modificaties in, zoodat hij het noodig oordeelde, de bereiding en de studie van deze lichamen in het duister te doen plaats grijpen.

In zijn derde artikel <sup>1)</sup> beschreef hij nader de inwerking van het licht. De oplosbare vorm van zilver (en zijne onoplosbare modificatie) ging over in het goudkleurige zilver, hetwelk op zijn beurt in gewoon zilver werd omgezet.

Alle drie de modificaties hadden eene geringere densiteit dan gewoon zilver, te weten de modificaties A en B 9.58 en de goudkleurige 8.54, terwijl gewoon zilver, volgens ROSE, na gesmolten te zijn eene densiteit heeft van 10.5 en in fijnverdeelden toestand van 10.62.

Aan het eind van het historisch overzicht gekomen, vat

---

<sup>1)</sup> *American Journal of Science*, (3) XXXVIII, 129. A°. 1890.

ik in het kort de onderzoekingen omtrent het bestaan van zilveroxydule samen.

WÖHLER kan beschouwd worden als degene, die het eerst gemeend heeft door reductie van citroenzuur zilver door middel van waterstofgas het citroenzuur zilveroxydule te bereiden, kenbaar door de roode kleur, waarmede het in water wordt opgelost. Deze beschouwing bleef, dank zij de autoriteit van WÖHLER, jaren lang de heerschende en wordt ook nu nog in vele handboeken aangetroffen.

Latere onderzoekers, zooals NEWBURY, BAILEY en FOWLER, waren van eene andere meening en beweerden, dat de roode vloeistof slechts zilver bevatte, in zeer fijn verdeelden staat in water zwevende.

De verdediging van WÖHLER's ideeën, door VON DER PFORDTEN op grond van andere bereidingsmethoden van het zilveroxydule beproefd, leed evenwel schipbreuk op de zeer gegronde kritiek van FRIEDHEIM.

CAREY LEA, die niet citroenzuur zilver door waterstofgas, maar salpeterzuur zilver door citroenzuur ijzeroxydule reduceerde, verkreeg ook eene roode vloeistof, die hij beschouwt als eene oplossing van eene allotrope modificatie van zilver.

Het vraagstuk moet, wil het dus opgelost worden, van twee zijden worden beschouwd. Aan den eenen kant moet het onderzoek van CAREY LEA getoetst worden en, blijkt zijne beschouwing juist te zijn, een diepere studie van de allotropie van het zilver (een zeer merkwaardig en tot nu toe alleenstaand feit) gemaakt worden; aan den anderen kant moet, terwijl men van dit onderzoek uitgaat, WÖHLER's roode vloeistof op nieuw worden onderzocht.

Daarbij zal dan in de eerste plaats moeten worden vastgesteld, of de beide roode vloeistoffen identisch zijn, ja of neen.

In het eerste geval blijkt dan het zoogenaamde zilveroxydule metallisch zilver te zijn (al of niet in allotropen toestand); in het andere geval moet nauwkeurig de chemische samenstelling van het reductieproduct, uit zilverbisulfaat ontstaan, nagegaan worden.

## II.

### EIGEN ONDERZOEK.

---

#### A. BEREIDING EN EIGENSCHAPPEN DER ROODE ZILVER- HOUDENDE VLOEISTOF.

---

##### § 1. Bereiding.

De proeven en bereidingen, door mij verricht, geschieden in een geheel donker vertrek, waarin geen daglicht kon doordringen. Om daarin het noodige licht te verkrijgen gebruikte ik ééne gasvlam. In dit vertrek bevond zich bovendien een voor het licht ondoordringbaar kastje, voorzien van eene deur, welke bij het inbrengen of verwijderen van voorwerpen zoo kort mogelijk geopend bleef en overigens steeds gesloten gehouden werd. In dit kastje konden bekerglazen, droogklokken, enz. geplaatst worden. Alle voorwerpen en preparaten, die ik voor het licht wenschte te beschutten, werden daarin bewaard. De afsluiting van het licht was daarin zóó volkomen, dat versch neergeslagen chloorzilver daarin twee weken geheel onveranderd bleef.

Bovendien maakte ik voor het bewaren van preparaten nu en dan gebruik van flesschen van zwart glas.

De wijze, volgens welke ik de roode vloeistof bereidde, is in hoofdzaak dezelfde, als die, welke door CAREY LEA<sup>1)</sup> is aangegeven. In den loop van mijn onderzoek bleek het evenwel, dat er verschillende wijzigingen moesten worden aangebracht, al naar mate men wenscht de vloeistof zelve of de daarin bevatte vaste stof te verkrijgen.

Als de beste bereidingswijze voor de vloeistof kan ik de volgende aangeven:

Men lost 50 gram zilvernitraat op in 500 c.M<sup>3</sup> gedistilleerd water en giet die in een bekglas van eenige Liters inhoud. Vervolgens lost men 280 gram gekristalliseerde citroenzure soda (het tricitraat, zooals het gewoonlijk voorkomt) in 700 c.M<sup>3</sup> water en, afzonderlijk, 150 gram gekristalliseerd ferrosulfaat in 500 c.M<sup>3</sup> water op, en filtreert, zoo noodig, de oplossingen. Vervolgens voegt men deze beide laatste oplossingen in een bekglas bij elkander, waardoor de blauwgroene kleur der oplossing van ferrosulfaat overgaat in eene donkergeelgroene ten gevolge van de vorming van ferrocitraat. Giet men nu deze oplossing in het bekglas, waarin zich de oplossing van het zilvernitraat bevindt, dan ontstaat er in het eerste oogenblik een wit neerslag van zilvercitraat, dat evenwel zeer spoedig door het ferro-zout gereduceerd wordt, van kleur verandert en rood wordt. De roode kleur wordt hoe langer hoe donkerder, totdat het neerslag eindelijk bijna zwart is. De vloeistof wordt gedurende eenige minuten flink omgeroerd, en daarna aan zich zelve overgelaten.

Na een half uur is het neerslag bezonken en kan men

---

<sup>1)</sup> Zie blz. 24.

de bovenstaande, donkergele vloeistof afschenken. Hierop giet men een weinig water in het bekerglas en verdeelt het neerslag over eenige bekerglazen. Schenkt men er nu meer water op, dan verandert de kleur van het neerslag merkbaar: zij wordt van blauwzwart lichtpaars en de stof komt blijkbaar in een toestand, waarin zij begint opgelost te worden. Na eenige uren staan is een groot gedeelte opgelost tot eene roode vloeistof, die, naar gelang van de concentratie, meer of minder doorzichtig is. Men filtreert nu door een dubbel filter in eene flesch, gedeeltelijk gevuld met water, en verkrijgt zoo eene heldere oplossing.

Ik wil hier opmerken, dat de stof uiterst langzaam in water wordt opgelost en de vloeistof zeer in helderheid verliest, wanneer men eene kleine hoeveelheid der bezonken stof plotseling met veel water overgiet en zodoende eene oplossing tracht te verkrijgen. Verder is het volstrekt noodzakelijk, om deze bereiding in het donker te doen plaats vinden, althans het daglicht af te sluiten. Eindelijk merk ik nog op, dat de bereiding van meer verdunde vloeistoffen de voorkeur verdient boven die van geconcentreerde, daar deze laatste spoediger worden ontleed.

De zoo bereide vloeistof is helderrood en, bij een zekeren graad van verdunning, zoowel bij opvallend als bij doorge laten licht doorzichtig.

## § 2. Eigenschappen.

Door den tijd wordt deze roode vloeistof, van welken graad van concentratie ook, troebel en op den bodem van het vat zet zich een zwart poeder af. Bij zeer gecon-

centreerde vloeistoffen is dit reeds na weinige dagen te bespeuren; meer verdunde kunnen eenige weken onveranderd bewaard worden.

Bijna alle stoffen bewerken, bij de roode vloeistof gevoegd, eene ontkleuring, terwijl zich een zwart poeder afzet: een resultaat, dat ook CAREY LEA gevonden heeft. Niet alleen zuren, alkaliën en zout-oplossingen hebben deze eigenschap, maar zelfs kwarts- en grafietpoeder.

Is men in staat het nederslaande middel, dat natuurlijk niet chemisch mag hebben ingewerkt, b. v. kalium- of natrium-nitraat, door uitwasschen weder te verwijderen, dan wordt de stof langzamerhand op nieuw opgelost. Evenwel is dan de vloeistof niet meer zoo doorschijnend, doch bevat zij zwevende deelen, die haar het uiterlijk van eene fluoresceerende vloeistof geven. (Men vergelijk hiermede de opmerking van MUTHMANN <sup>1)</sup>, die zijne oplossing «zwak fluoresceerend» noemde.) Herhaalt men het neerslaan en weder oplossen eenige keeren, zoo worden de verkregen vloeistoffen hoe langer hoe troebeler, tot eindelijk de stof hare oplosbaarheid geheel verloren heeft.

Eene verhandeling van Prof. J. M. VAN BENMELLEN <sup>2)</sup> over de eigenschappen van colloïdale stoffen leerde mij, dat vele der hierboven genoemde eigenschappen ook toekomen aan oplossingen van stoffen in colloïdalen toestand, zooals b. v. ferrihydroxyde.

Hierdoor kwam ik op het denkbeeld, dat de roode vloeistof eene oplossing zou zijn van een in colloïdalen toestand

<sup>1)</sup> T. a. p. blz. 987.

<sup>2)</sup> *Recueil des Travaux chim. des Pays-Bas*, 7, 37. A°. 1888.

verkeerende stof. Het bewijs van de juistheid van dit vermoeden meen ik door de volgende proeven te hebben geleverd.

### § 3. Proeven met poreuse membranen.

Eene versch bereide, volkomen heldere vloeistof werd door mij in een dialysator gebracht. Deze bestond uit een van perkamentpapier vervaardigd vouwfilter, dat in een bekerglas, gedeeltelijk met water gevuld, werd geplaatst. Langzamerhand nam het buiten den dialysator staande water eene gele kleur aan.

Nadat het vouwfilter 24 uren in de omringende vloeistof had gestaan, werd het overgebracht in een ander, eveneens met water <sup>1)</sup> voorzien bekerglas en onderzocht ik de buitenste, gele vloeistof van het eerste bekerglas op zilver.

Geen spoor van zilver, zelfs niet na indampen tot  $\frac{1}{10}$  van het oorspronkelijke volumen, werd gevonden; daarentegen bevatte de vloeistof eene aanmerkelijke hoeveelheid ijzerzouten.

Ten einde te onderzoeken, of wellicht eene zóó kleine hoeveelheid zilver diffundeerde, dat deze na verloop van 24 uren niet was aan te toonen, zette ik de dialyse eene week lang voort, zonder het water te ververschen. Ook nu bevatte de buitenste, donkergeel gekleurde vloeistof geen spoor van zilver.

De binnenste, roode vloeistof was toen eenigszins van

<sup>1)</sup> Het spreekt van zelf, dat, daar ik telkens met zilverzouten werkte, ik altijd *gedistilleerd* water gebruikte. Met het woord water wordt in dit proefschrift dus altoos, voor zoover niets anders vermeld wordt, gedistilleerd water bedoeld.

uiterlijk veranderd. In een bekerglas gegoten, bleek zij troebel te zijn geworden; zij had geheel het voorkomen van eene met eene groene tint fluoresceerende vloeistof: ongetwijfeld een begin van afzetting van de daarin bevatte vaste stof.

Op het vouwfilter zelf had zich aan den binnenkant een grijsgrauw poeder afgezet, dat, in salpeterzuur opgelost, zilver bleek te bevatten.

Daar uit deze proef blijkt, dat de in de roode vloeistof bevatte stof niet door een dialysator gaat, meen ik de gevolgtrekking te mogen maken, dat *deze in colloïdalen toestand verkeert*.

In de hoop, uit de troebel geworden roode vloeistof het nog onveranderd gebleven gedeelte daarvan te kunnen afzonderen, beproefde ik op vele wijzen de filtratie.

Te vergeefs! Dubbele, ja zelfs veelvoudige filtra van filtreerpapier hielden geene vaste stof terug: evenmin een laag asbest of glaswol, hoewel ik voor de filtratie een laag van  $1\frac{1}{2}$  d.M. fijn incengedrukt, vochtig asbest gebruikte. Daarop beproefde ik, door filtratie door een poreusen pot, zooals die in de Bunsensche cellen wordt gebruikt, de vloeistof van de daarin zwevende deeltjes te bevrijden. Doch ook deze methode gaf een negatief resultaat, evenwel op andere wijze. Hierdoor werd namelijk de zilverhoudende stof geheel tegengehouden en het filtraat bevatte niets als ijzerzouten.

Daar ook eene versch bereide vloeistof ditzelfde verschijnsel vertoonde, kwam de gedachte bij mij op, of dit negatieve gevolg misschien veroorzaakt werd door den colloïdalen toestand van de in de roode vloeistof bevatte

stof, m. a. w. of misschien een poreuse pot als een dialysator werkte, en nam ik daarom de volgende proef:

In een nieuwen poreusen pot bracht ik eene oplossing (3 %) van dextrine, die suikervrij was, daar zij FEHLING'S proefvocht niet ontkleurde. Na 24 uren onderzocht ik het filtraat; dit bevatte dextrine, omdat dit, na inversie, het proefvocht ontkleurde. Wijl dextrine niet door een dialysator gaat, volgt hieruit, dat een poreuse pot niet als een dialysator werkt.

De eigenaardige verhouding van de roode vloeistof ten opzichte van een poreusen wand laat eene dubbele verklaring toe. Men kan òf aannemen, dat de vaste stof slechts schijnbaar opgelost is, m. a. w. dat de deeltjes in het water zweven, doch zóó fijn verdeeld zijn, dat zij door filtreerpapier of asbest niet worden tegengehouden; òf men kan aannemen, dat de vloeistof in de poriën van den poreusen wand lucht of zouten (of beide) oplost en daardoor de vaste stof wordt neergeslagen (Zie § 2).

Dat de eerste onderstelling onjuist is, heb ik door de volgende proef trachten aan te toonen.

#### § 4. Optische proeven.

Zooals bekend is, toonde de Engelsche onderzoeker TYNDALL in lucht en vloeistoffen (drinkwater) zwevende deeltjes daardoor aan, dat hij een lichtkegel van groote lichtsterkte door de vloeistof of door het gas liet gaan. Bleef de lichtkegel binnen de buis, die het gas of de vloeistof bevatte, rustig en helder, zoo was de onderzochte vloeistof of het gas vrij van zwevende deelen. In het tegenovergestelde geval, dus bij aanwezigheid van

zwevende deeltjes, unduleerde de lichtkegel en werd hij troebel.

Ik paste nu deze TYNDALL'sche proef op versch bereide, volkomen heldere vloeistof toe.

In een glazen bakje, begrensd door vlakke, evenwijdige glasplaatjes, goot ik een weinig van de vloeistof. Door middel van een heliostaat werd direct zonlicht in het overigens donkergemaakte vertrek gebracht, en de lichtbundel door een stelsel van lenzen tot een lichtkegel gemaakt. Het bakje werd nu zóó geplaatst, dat de top van den lichtkegel in het midden van het bakje viel. Duidelijk was het in- en uittreden, alsmede de gansche loop van den lichtkegel in de vloeistof te zien. Hij bleef volkomen helder en rustig. Bij het toevoegen van eene geringe hoeveelheid eener oplossing van kaliumnitraat, waardoor een weinig van de vaste stof werd neergeslagen, begon de lichtkegel te unduleren en onduidelijk te worden.

Ten einde mij te vergewissen van de voldoende lichtsterkte van den kegel, herhaalde ik de proef eerst met gedistilleerd water en daarna met water van de waterleiding, dat tengevolge van een scheur in de leidingsbuis eenigermate troebel was geworden. De lichtkegel bleef in het gedistilleerde water even helder als in de roode vloeistof, terwijl in het waterleidingswater met het meeste gemak zwevende deeltjes konden worden aangetoond.

Hieruit meen ik dus de conclusie te mogen trekken, dat in de versch bereide roode vloeistof *geen* zwevende deeltjes voorkomen, en dat dus de daarin voorkomende

stof is *opgelost*. In verband met den colloïdalen toestand der stof leidt deze conclusie dus tot de uitspraak:

*De in de roode vloeistof aanwezige stof is in colloïdalen toestand en is in het water opgelost.*

Te gelijker tijd bepaalde ik het absorptiespectrum van de vloeistof. Ik bracht de vloeistof in een wigvormig glazen bakje, waardoor ik geconcentreerd zonlicht liet gaan. Dit bakje was zoodanig geplaatst, dat de top van den lichtkegel in het midden tusschen de glazen wanden kwam te liggen; het hierdoor gegane licht werd met een spectroscop onderzocht.

Het spectrum miste alle kleuren, behalve het rood, dat geheel onaangetast was gebleven. Banden of strepen vertoonde het absorptie-spectrum niet.

Bij deze gelegenheid was ik in staat mij te overtuigen van de sterke absorptie, die het licht in deze vloeistof ondergaat. Eene verdunde oplossing, die 0.7 gram zilver per Liter bevatte, absorbeerde, als de laag vloeistof, waardoor het licht heenging, nog niet ten volle 1 c.M. bedroeg, het licht reeds zoo volkomen, dat men er niets door kon zien. Het absorptie-spectrum moest dan ook bij groote verdunning en bij gebruik van eene dunne laag worden bepaald.

### § 5. Inwerking van het daglicht.

De in het begin van dit hoofdstuk vermelde opmerking, dat de bereiding van de roode vloeistof bij afsluiting van daglicht moet plaats vinden, heeft hare oorzaak in de gevoeligheid, die de vloeistof vertoont ten opzichte van daglicht.

Sluit men bij de bereiding het licht niet af, zoo verkrijgt men nooit eene heldere oplossing; de vloeistof vertoont dan steeds eene lichte troebeling, die haar fluoresceerend doet schijnen.

Daar ook zure dampen, die in bijna ieder Laboratorium aanwezig zijn, de helderheid van de vloeistof zeer benadeelen, vulde ik, om de inwerking van het licht te bestudeeren, eene flesch met versch bereide, volkomen heldere vloeistof en sloot deze zorgvuldig.

Nadat de vloeistof eenige dagen aan diffuus zonlicht was blootgesteld, was er in die vloeistof eene zwarte wolk waar te nemen; na verloop van twee weken was het vocht bijna geheel kleurloos; het bevatte toen geen zilver meer, en de daarin opgeloste vaste stof had zich als een zwart poeder op den bodem der flesch afgezet.

#### § 6. Invloed van de temperatuur.

Verwarmt men eene matig verdunde vloeistof, dan blijft zij aanvankelijk geheel helder: langzamerhand wordt zij evenwel lichter rood en, is zij eenigen tijd goed gekookt, dan is zij bijna geheel kleurloos geworden. Op den bodem van het kolfje bevindt zich dan een zwart neerslag, terwijl de bovenstaande vloeistof geheel vrij is van zilver en eene licht gele tint bezit, die aan ijzerzouten toe te schrijven is. Laat men het kolfje rustig staan, dan wordt de stof, ook na afkoeling, niet meer opgelost.

Giet men de bovenstaande vloeistof af en schenkt men dan nieuw water op de stof, zoo ontstaat, na flink schudden, eene roodachtige vloeistof, die evenwel troebel is, bij opvallend licht eene groenachtige tint vertoont en

waaruit bij rustig staan de daarin fijnverdeelde zwevende stof spoedig bezinkt.

Laat men de roode vloeistof bevroren, dan is het gevormde ijs zeer bros, in de binnenste lagen bruin en aan de oppervlakte zwartachtig. Laat men nu dit ijs wederom ontdooien, dan is de vloeistof veel minder rood van kleur, hoewel nog steeds doorschijnend, terwijl een gedeelte van de stof als een zwart poeder op den bodem van het kolfje bezinkt. Soms verkrijgt men daarbij een glanzenden spiegel.

Ook hier is wederom op te merken, dat de neergeslagen stof niet weder wordt opgelost in de bovenstaande vloeistof, en dat zij, met water geschud, daarin slechts in zwevend toestand te verkrijgen is.

Deze resultaten zijn in overeenstemming met de uitkomsten van onderzoekingen, door LEUBAWIN <sup>1)</sup> verricht. Deze onderzocht de verschijnselen, die zich voordeden bij het bevroren van oplossingen van in colloïdalen toestand verkeerende lichamen, en ging deze verschijnselen o. a. na bij kiezelzuur, zwavelantimonium, zwavelkoper, ferrihydroxyde en dextrine. Liet hij zulke oplossingen bevroren en wederom ontdooien, zoo had zich het grootste gedeelte der colloïdale stof afgezet, doch de weder ontdooide vloeistof bevatte nog altijd iets van de opgeloste stof.

### § 7. Gehalte aan opgeloste stof.

Van eenige versch bereide vloeistoffen werd het zilvergehalte bepaald volgens de methode van VOLHARD <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *Journ. russ. Ges.*, 1889, 397—407: Overgenomen in *Zeitschr. für phys. Chemie*, IV, 486. A°. 1889.

<sup>2)</sup> *Liebig's Annalen*, 190, 1; A°. 1877.

Deze gebruikt, zooals bekend is, als titervloeistof eene oplossing van sulfocyaanzure ammonia en als indicator een oplossing van ferri-kalium- of ferri-ammoniumaluin.

Deze methode verdient, in gevallen, waar niet de uiterste nauwkeurigheid bereikt behoeft te worden, verre de voorkeur <sup>1)</sup> boven die van GAY-LUSSAC, door VAN SETTEN, G. J. MULDER en VAN RIEMSDIJK gewijzigd. Ten eerste behoeft men volstrekt niet in het donker te werken, daar het sulfocyaanzilver niet door licht ontleed wordt; ten tweede behoeft men niet helder te schudden, daar men in het ferrizout een zeer scherp indicator heeft.

De gevoeligheid van deze methode, hoewel niet zoo groot als die van GAY-LUSSAC, wanneer men het wederkeerig neerslag in aanmerking neemt, is toch meer dan voldoende voor eene gewone bepaling. De onzekerheid eener bepaling, door mij verricht, bedraagt nooit  $\frac{1}{40}$  c.M<sup>3</sup> d. w. z.  $\frac{1}{2}$  druppel. Daar nu 1 c.M<sup>3</sup> der door mij gebruikte litervloeistof 10.8 milligram zilver neerslaat, is dit eene onzekerheid van  $\frac{1}{4}$  milligram zilver.

Dit resultaat komt geheel overeen met de ervaringen van VAN RIEMSDIJK <sup>2)</sup>, die tot de conclusie kwam, dat de onzekerheid een vierde milliëme bedraagt (technische uitdrukking voor  $\frac{1}{4}$  milligram zilver).

LOEB en NERNST <sup>3)</sup>, die in het Laboratorium van OSTWALD vele zilverbepalingen volgens deze methode verrichtten, vonden de onzekerheid iets grooter, namelijk  $\frac{1}{30}$  c.M<sup>3</sup>.

<sup>1)</sup> Vergelijk het gunstig oordeel van FRESENIUS (Quant. Anal. II, 465)

<sup>2)</sup> Muntverslag over 1878; aanhangsel blz. 43.

<sup>3)</sup> *Zeitschrift für Phys. Chem.* II, 952. A°. 1888.

Om nu de roode vloeistof op zilver te titreeren, werd deze met sterk salpeterzuur vermengd, waardoor zij kleurloos wordt, en daarop, na afkoeling, getitreerd.

Eene matig verdunde oplossing bleek 0.702 gram zilver per Liter te bevatten; 100 c.M<sup>3</sup> toch vereischten 6.5 c.M<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normale sulfocyaanzuur-ammonium-oplossing; daar 1 c.M<sup>3</sup> dezer oplossing 10.8 milligram zilver neerslaat, bevat dus 1 Liter der roode vloeistof  $10 \times 6.5 \times 0.0108 = 0.702$  gram zilver.

De grootste concentratiegraad van eene heldere oplossing, die ik heb kunnen bereiken, was zoodanig, dat deze vloeistof een zilveragehalte van 4.75 gram per liter had. Deze vloeistof was dik als stroop, had geheel de kleur van bromium, en was zoo onbestendig, dat er zich in drie dagen reeds een dik, zwart bezinksel op den bodem van de goedgesloten flesch had gevormd. Bij verdunning van de vloeistof was zij troebel geworden, terwijl zij onmiddellijk na de bereiding bij verdunning eene heldere, doorzichtige vloeistof had opgeleverd.

Om na te gaan, of zij eene groote hoeveelheid ijzerzouten bevatte, waarmede de meerdere of mindere gemakelijkheid van de bereiding der daarin opgeloste vaste stof in rechtstreeksch verband staat, nam ik de volgende proef:

In eene glazen schaal werden 280 c.M<sup>3</sup> van eene roode vloeistof, die 0.702 gram zilver per liter bevatte, boven zwavelzuur onder de klok van een luchtpomp geplaatst en bij de gewone temperatuur in eene luchtverdunde ruimte ingedampt. De lucht was zoo verdund, dat de drukking 20 m.M kwik bedroeg. De vloeistof bleef geruimen tijd

helder, doch liet toen de stof bezinken in den vorm van eene grijswitte wolk, en toen de vloeistof geheel was ingedampt, had zich een prachtige spiegel aan den wand van de schaal afgezet. De schaal werd daarna in een exsiccator bewaard, gedurende één uur bij een temperatuur van  $100^{\circ}$  C. gedroogd en na afkoeling gewogen (gewicht 78,342 gram). Daarna behandelde ik de stor met warm, verdund salpeterzuur, en nu bleek het, dat er zich onder den spiegel eene dikke, taaie laag van ijzerzouten bevond, die evenwel ook in het warme salpeterzuur oploste. De zoo gereinigde schaal werd goed uitgewasschen met water, gedroogd en gewogen (gewicht 72,372 gram). Door het verschil der wegingen bleek, dat de ingedampste vloeistof 5.970 gram vaste stof had bevat.

De salpeterzure oplossing werd nu volgens de methode van VOLHARD getitreerd, waarbij het mij bleek, dat zij 0.194 gr. zilver bevatte. (Immers de oplossing in salpeterzuur was tot een volumen van  $250 \text{ c.M}^3$  gebracht;  $50 \text{ c.M}^3$  daarvan vereischten  $3.6 \text{ c.M}^3$  eener deci-normale oplossing van rhodaan-ammonium). Daar deze 0.1944 gram zilver waren opgelost in  $280 \text{ c.M}^3$  der oorspronkelijke roode vloeistof, volgt hieruit, dat 1 liter dezer vloeistof bevatte 0.693 gram zilver, wat met de directe titratie, die mij 0.702 gram zilver per liter geleverd had, zeer goed overeenkomt, als men in aanmerking neemt, dat het cijfer 0.693 verkregen is door vermenigvuldiging met

$$5 \times \frac{1000}{280} = 17.8.$$

B. BEREIDING EN EIGENSCHAPPEN DER IN DE ROODE  
VLOEISTOF OPGELOSTE VASTE STOF.

§ 8. Bereiding.

Zooals uit de vorige paragraaf blijkt, wordt de in de roode vloeistof bevatte vaste stof met eene groote hoeveelheid ijzerzouten verontreinigd. Bij de bereiding moct dus zorg gedragen worden, de ijzerzouten zooveel mogelijk te verwijderen, iets wat zeer lastig is, daar, zooals men weet, zilverzouten juist de eigenschap bezitten, ijzerzouten met groote hardnekkigheid vast te houden. De moeielijkheid om zilverzouten ijzervrij te verkrijgen is dan ook zóó groot, dat G. J. MULDER <sup>1)</sup> het ijzer, na de koolstof, den grootsten vijand van het zilver noemde.

Daar, zooals ik reeds opmerkte, neutrale zoutoplossingen de eigenschap bezitten, de in de roode vloeistof bevatte stof uit de oplossing neer te slaan en dus de vloeistof te ontkleuren, ligt het voor de hand, deze eigenschap bij de bereiding van de vaste stof te benuttigen. Voor het zout koos ik, evenals CAREY LEA, ammonium-nitraat, daar dit zout de stof niet aantast, wat b.v. magnesiumsulfaat wel doet, en tamelijk gemakkelijk uit de neergeslagen vaste stof door uitwasschen met sterken alkohol kan worden verwijderd.

Ik wijzigde de bereidingswijze van CAREY LEA voornamelijk om twee redenen:

<sup>1)</sup> G. J. MULDER, *De essayeer-methoden van het zilver*, blz. 172.

1°. omdat de door mij gevolgde bereidingswijze in korteren tijd is afgeloopen: en

2°. wijl het preparaat daarbij zuiverder wordt. CAREY LEA toch vond <sup>1)</sup>, dat zijn preparaat een zilveragehalte van 97.27 % bezat, terwijl 0.9 % ijzer werd aangetoond: terwijl het preparaat, volgens mijne methode bereid, slechts 1 % gloeiverlies gaf. Verder moest CAREY LEA, ten einde dit preparaat te verkrijgen, de roode vloeistof zeven of acht malen met ammonium-nitraat neerslaan en weer oplossen, terwijl bij de door mij gevolgde methode dit slechts twee of drie malen behoeft te geschieden.

De door mij gevolgde bereidingswijze is de volgende:

Men vermengt de oplossing van zilvernitraat met de oplossing van het op blz. 30 nader omschreven mengsel van ferrosulfaat en natriumcitraat en brengt het neerslag op een zuigfilter. Wanneer de moederloog zoo goed mogelijk afgezogen is, lost men het neerslag in water op en slaat daaruit de stof neer met juist zooveel ammonium-nitraat, als daartoe benoodigd is. Men decanteert nu de vloeistof, giet wederom versch water op, terwijl men telkens, wanneer de stof begint opgelost te worden, juist zooveel ammonium-nitraat toevoegt, als noodig is, om de oplossing tegen te houden. Dit uitwasschen en decanteeren herhaalt men nu zoo dikwijls, totdat in de gedecanteerde vloeistof geen ijzer meer is aan te toonen.

Ik wil hierbij opmerken, dat bij deze bereidingswijze het zuiveren door decanteeren om twee redenen is aangewezen. Vooreerst toch loopt de bewerking vlugger af,

---

<sup>1)</sup> Zie blz. 25.

daar met twee of drie malen decanteeren de ijzerzouten zoodanig zijn verwijderd, dat de gedecanteerde vloeistof geen ijzer meer bevat; en ten tweede wordt de stof, wanneer ze op een filter is gebracht en gezuiverd wordt, door het waschwater medegevoerd. Bovendien kunnen dan de binnenste lagen van de op het filter verzamelde stof zeer moeielijk gezuiverd worden.

Is nu het decanteeren afgeloopen, dan brengt men de stof op een filter en wast nu zoolang met alcohol van 90 % uit, dat de doorgelopen alcohol, met NESSLER'S reagens vermengd, geene gele verkleuring meer geeft. De stof wordt hierna in een exsiccator gedroogd. Wanneer de stof, die bij het drogen klompjes vormt, van het filter loslaat, wordt zij, nog eenigszins vochtig, in een kristalliseerbakje met een roerstaaf fijngewreven en wederom in den exsiccator geplaatst. Zonder deze voorzorg blijft de stof, hoewel uiterlijk geheel droog, nog eenigszins vochtig en verliest de laatste vochtdeelen slechts zeer langzaam, zooals uit de volgende proef blijkt.

In een porceleinen kroesje, wegende 13.8069 gram, bracht ik eenige klompjes van de stof. Het gewicht van het kroesje + de stof was nu:

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| Bij de weging . . . . | 16.7437 gr. |
| Na 6 dagen . . . .    | 16.7418 »   |
| » 10 » . . . .        | 16.7406 »   |
| » 16 » . . . .        | 16.7387 »   |
| » 22 » . . . .        | 16.7360 »   |
| » 35 » . . . .        | 16.7280 »   |
| » 40 » . . . .        | 16.7240 »   |

Na dezen tijd bleef het gewicht constant.

Aan het einde dezer paragraaf gekomen, wil ik nog mededeelen, dat het bij de bereiding der vaste stof bepaald noodzakelijk is, het daglicht af te sluiten, wil men het preparaat niet onzuiver verkrijgen. Bij het drogen in den exsiccator is het evenwel absoluut noodig, dit te doen; anders gaat de stof over in een goudkleurig poeder, blijkbaar bestaande uit den door CAREY LEA beschreven derden vorm van allotropisch zilver.

### § 9. Eigenschappen.

Het aldus bereide zilverpreparaat is een donker, blauw-zwart, zwaar poeder, dat door drukking metaalglans aanneemt en gemakkelijk is fijn te wrijven. Het is geheel onoplosbaar in water: verdunde minerale zuren en azijnzuur (1 deel ijsazijn op 2 deelen water) veranderen het in zeer korten tijd in een grauw, metallisch poeder, dat, wanneer men voor de omzetting verdund salpeterzuur heeft gebruikt, zeer spoedig daarin wordt opgelost.

Dat de stof in water onoplosbaar is geworden, heeft niets bevreemdends, daar dit verschijnsel ook is opgemerkt bij andere, eveneens in colloïdalen toestand verkeerende stoffen, o. a. ferri-hydroxyde.

Met kwik bij de gewone temperatuur samengewreven, vormt de stof oogenblikkelijk een zilverwit amalgama.

In nog vochtigen toestand op papier of op een horlogeglas uitgebreid, heeft de stof de eigenschap, bij droging aan de lucht een prachtigen spiegel te vormen. Deze spiegel is zóó volkomen, dat ik hierdoor in staat ben geweest zeer fraaie holle spiegels te maken.

Reeds bij verhitting beneden roodgloeihitte, verandert

de stof van uiterlijk; zij wordt wit en pakt samen. Daarbij blijkt de verontreiniging door ijzerzouten, daar de gegloeide massa niet geheel door salpeterzuur wordt opgelost, maar een residu van roode kleur achterlaat, welk residu ferri-oxyde blijkt te zijn.

#### § 10. Samenstelling.

Om de samenstelling van het preparaat na te gaan, verrichtte ik de volgende analyses:

I. 2.9166 gram van de stof, *volgens de methode van CAREY LEA bereid*, werd in een krocsje gegloeid en verloor hierbij 0.0762 gram aan gewicht, d. i. 2.66 %.

De overgebleven massa werd in salpeterzuur opgelost, van het onopgeloste ferri-oxyde afgefiltreerd en tot een volumen van 500 c.M<sup>3</sup> gebracht. 50 c.M<sup>3</sup> dezer oplossing vereischten bij titratie volgens VOLHARD 26 c.M<sup>3</sup> decime normale rhodaan-ammonium-oplossing (volgens drie volkomen overeenstemmende bepalingen). Hieruit blijkt, dat de overgeblevene massa bevatte  $10 \times 26 \times 10.8 = 2.808$  gram zilver. Het zilveragehalte der stof is dus  $\frac{2.808}{2.9166} \times 100 = 96.26$  %.

II. 2.233 gram van de stof, *volgens mijne methode bereid*, verloren bij gloeiing 0.284 gram aan gewicht, d. i. 1.27 %.

De overgeblevene massa leverde, bij oplossing in salpeterzuur, een residu van ferri-oxyde, waarvan het gewicht bedroeg 0.0154 gram = 0.69 %. Het preparaat heeft dus een zilveragehalte van  $100 - (1.27 + 0.69) = 88.06$  %.

Daar de stof dus bij gloeiing volgens de eerste analyse 2.66 % en volgens de tweede analyse 1.27 % verliest, kan

de stof geen zilveroxydule ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) zijn, daar dit bij gloeiing 3.56 % aan gewicht zou moeten verliezen.

Om aan te toonen, dat de stof werkelijk zilver is in allotropen toestand, nam-ik de volgende proeven:

In een buis van moeielijk smeltbaar glas, bracht ik een porceleinen schuitje met de stof. Onder doorvoeren van een stroom van kooldioxyde, gloeide ik de stof en ving het ontwijkende gas op in een verdeelde glazen klok, waarin eene oplossing van kalium-hydroxyde (10 % KOH) was, welke klok in een bak met dezelfde oplossing van kalihydraat was geplaatst. De buis was aan het eene einde geheel open en aan het andere einde, dat verbonden was met den koolzuur-toestel, uitgetrokken in een bajonet-vormig, open uiteinde. Het kooldioxyde werd, voordat het in de buis kwam, gezuiverd door een waschfleschje met water, waaraan een U-vormig buisje met natriumbicarbonaat en chloorcalcium verbonden was. Het open uiteinde was voorzien van een omgebogen glazen buis. Nadat het kooldioxyde twee uren lang door de buis had gestroomd, en ik dus mocht aannemen, dat de lucht uit de toestellen was verdreven, werd de omgebogen glazen buis onder de opening van de verdeelde klok geplaatst en begon ik het schuitje te verhitten. Nadat de stof een half uur lang was gegloeid en dus in gewoon zilver was overgevoerd, en nadat de buis, steeds onder doorvoeren van kooldioxyde, was afgekoeld, bleek het mij, dat er zich slechts 1.5 c.M<sup>3</sup> gas boven het kalihydraat had verzameld, welk gas blijkbaar nog lucht was, in het kooldioxyde zelf bevat. De stof had bij het gloeien 0.038 gram aan gewicht verloren. Hieruit volgt duidelijk, dat het zilver niet aan het een of ander element

verbonden is. Immers zou de stof, indien zij eene zilververbinding ware, wegens het hooge zilveragehalte, blijkbaar niets anders als een zuurstof- of een waterstofverbinding kunnen zijn.

Beide onderstellingen zijn evenwel onaannemelijk, daar er zich, indien het gloeiverlies van 0.038 gram moest worden verklaard door ontwijken van zuurstof, niet 1.5 c.M<sup>3</sup> maar 28 c.M<sup>3</sup>, en, ware het waterstof geweest, er zich 431 c.M<sup>3</sup> gas boven het kalihydraat zou moeten hebben verzameld. Daar er oorspronkelijk in het schuitje 1.562 gr. stof was geweest, blijkt het dat de stof een gloeiverlies van 2.43% had ondergaan. Opzettelijk koos ik bij deze en de volgende proef een minder zuiver preparaat, om de conclusiën nog met te meer zekerheid te kunnen trekken.

Bij een tweede proef, waarbij de in het schuitje aanwezige stof 0.1082 gram gloeiverlies onderging, had zich boven het kalihydraat iets meer gas verzameld. Ik bracht de gasklok over in een bak met water, en nu bleek het, dat er aanwezig was 8.0 c.M<sup>3</sup> gas bij een temperatuur van 20° C, barometerstand 772 m.M. en eene kolom water van 37.2 c.M., d. i. 7.24 c.M<sup>3</sup> bij 0° en 760 m.M. drukking. Ten einde te onderzoeken, of dit gas ook zuurstof bevatte, bracht ik door middel van een nikkeldraad een stuk phosphorus in het gas. Daar er evenwel na twee etmalen zeer weinig gas was opgeslorpt en bovendien zich vele kleine luchtbelletjes aan den nikkeldraad hadden vastgehecht, verwijderde ik den phosphorus en bracht de buis nu over in een bak met kwik. Daarop bracht ik in het water, dat de buis bevatte, een stukje kalihydraat, en vervolgens eene geconcentreerde oplossing

van pyrogalluszuur. Na verloop van twee dagen was het gasvolumen 6.9 c.M<sup>3</sup> bij eene temperatuur van 16° C en een barometerstand van 762 m.M., terwijl de hoogte der waterkolom in de buis 37 c.M. bedroeg; d. i. bij 0° en 760 m.M. drukking 6.25 c.M<sup>3</sup>. Het volumen der geabsorbeerde zuurstof bedroeg dus  $7.24 - 6.25 = 0.99$  c.M<sup>3</sup>, d. i. 12.2 %. Neemt men in aanmerking, dat het gas vier etmalen boven water heeft gestaan en dat water meer zuurstof dan stikstof oplost, dan is het m. i. niet te gewaagd, als ik het gas verklaar voor lucht.

Uit deze proeven meen ik de gevolgtrekking te mogen maken:

De in de roode vloeistof opgeloste stof is door ijzerzouten verontreinigd zilver in allotropen toestand.

---

### C. EENIGE THERMO-CHEMISCHE PROEVEN.

---

#### § 11. Beschrijving van den toestel.

Voordat ik tot de beschrijving van den door mij gebruikten toestel overga, veroorloof ik mij omtrent deze laatste proeven het volgende mede te deelen:

Daar het mij niet onbelangrijk voorkwam, de eigenaardige verschijnselen, waarmede ik in den loop mijner proeven kennis had gemaakt, ook uit een thermo-chemisch oogpunt te beschouwen, besloot ik hiertoe eenige thermo-chemische bepalingen te verrichten. Spoedig evenwel zag ik in, dat er in de mij gebodene omstandigheden geen

sprake kon zijn van het verrichten van nauwkeurige waarnemingen, zoodat ik uitdrukkelijk hierbij vermeld, dat wel de zin der uitkomsten, doch niet hare grootte door mij wordt verdedigd.

De door mij gebezigde calorimeter is een gewijzigde water-calorimeter van BUNSEN. De buitenste twee vaten, wier tusschenruimte met ruim 4 K.G. water is gevuld, en die op twee plaatsen door middel van metalen reepen aan elkander zijn bevestigd, zijn van dun geel koper. Het derde, binnenste vat, waarin zich het bekerglas bevond, dat ik voor eigentlichen calorimeter gebruikte, was eveneens van dun geel koper. Zoowel het binnenste koperen vat als het bekerglas rustte op puntige voetstukjes van eboniet.

Gaarne breng ik hier mijnen hartelijken dank aan Dr. J. D. VAN DER PLAATS, door wiens welwillendheid ik in de gelegenheid was, dezen aan 's Rijks Veeartsenij-school toebehoorenden calorimeter te gebruiken.

De thermometer, de eenige fijnverdeelde, dien ik in mijn bezit kon krijgen, was van GEISSLER; hij had eene schaal van  $-3^{\circ}\text{C.}$  tot  $+14^{\circ}\text{C.}$  en was in vijf en twintigsten van graden verdeeld. De aflezingen geschieden door middel van eene loupe, zoodat ik gemakkelijk  $0.01^{\circ}\text{C.}$  kon schatten. De thermometer was afkomstig van het Physisch Laboratorium alhier en gaarne dank ik Prof. Dr. V. A. JULIUS voor de vriendelijkheid, waarmede hij mij dit instrument afstond. De waterwaarde van het bekerglas en den thermometer bedroeg 39.54 cal. (twee bepalingen gaven 39.8 en 39.28 cal.) Daar het bekerglas 149.9 gr. woog, volgt hieruit, als men aanneemt, dat de specifieke

warmte van glas 0.2 is voor de waterwaarde daarvan 30 caloriën, zoodat er 9.5 cal. voor den thermometer overblijven.

§ 12. Bepaling van de oplossingswarmte van colloïdaal zilver.

Ten einde deze te bepalen, sloeg ik uit de roode oplossing de stof neer door eene indifferente stof. Oorspronkelijk had ik grafiet of kwarts op het oog, doch deze stoffen bleken mij bij voorloopige proeven hiervoor ongeschikt, daar zij, om het zilver *volledig* uit de oplossing neder te slaan, langen tijd flink met die oplossing moesten worden geschud. Het bleek mij, dat voor het neerslaan eene sterke oplossing van ammonium-nitraat het best geschikt was. Ik gebruikte bij deze proeven eene oplossing van 500 gram  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  op 1 Liter water. Daar deze oplossing eene niet onaanzienlijke verdunningswarmte bezit, moest deze eerst bepaald worden. De densiteit der oplossing vond ik 1.15. De specifieke warmte, zoowel van deze oplossing, als van diegene, welke ik verkreeg, wanneer ik 100 c.M<sup>3</sup> hiervan verdunde met 200 en 300 c.M<sup>3</sup> water, vond ik door interpolatie uit de volgende tabel van THOMSEN <sup>1)</sup>:

$q =$  specifieke warmte van  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ .

| $n$           | $q$    |
|---------------|--------|
| 5 . . . . .   | 0.6975 |
| 20 . . . . .  | 0.859. |
| 50 . . . . .  | 0.929. |
| 100 . . . . . | 0.962. |

<sup>1)</sup> J. J. THOMSEN, *Thermo-Chemische Untersuchungen*, I, 42.

De door mij gebruikte oplossingen kunnen worden voorgesteld door  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ , waarin  $n$  achtereenvolgens  $8\frac{8}{9}$ ,  $26\frac{2}{3}$  en  $35\frac{5}{9}$  is. Ik vond door interpolatie voor de specifieke warmte van de oplossing van:

500 gr.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  op 1 Liter water ( $n = 8\frac{8}{9}$ ): 0.7934.

500 » » » 3 » » ( $n = 26\frac{2}{3}$ ): 0.8746.

500 » » » 4 » » ( $n = 35\frac{5}{9}$ ): 0.8953.

De verdunningswarmte voor eene oplossing van  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 8\frac{8}{9}\text{H}_2\text{O}$  tot  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 26\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$  bepaalde ik tweemaal door de volgende proeven:

1<sup>ste</sup> *Proef*. 200 c.M<sup>3</sup> water (temp. 12<sup>o</sup>.11) en 100 c.M<sup>3</sup> van  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 8\frac{8}{9}\text{H}_2\text{O}$  (temp. 12<sup>o</sup>.00) gaven een eindtemperatuur van 10<sup>o</sup>.80.

Om hieruit de verdunningswarmte te bepalen, maakte ik gebruik van de vergelijking

$$(A + w) t_0 + B t_1 = (C + w) t_2 - Q \dots (1),$$

waarin:

$A$  het produkt van vol., dens. en spec. warmte v. water,

$w$  de waterwaarde van den calorimeter,

$t_0$  de aanvangstemperatuur van het water,

$B$  het produkt van vol., dens. en spec. warmte van  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 8\frac{8}{9}\text{H}_2\text{O}$ ,

$t_1$  de aanvangstemperatuur dier oplossing,

$C$  het produkt van gewicht en spec. warmte van  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 26\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ ,

$t_2$  de eindtemperatuur,

$Q$  de verdunningswarmte.

De proef geeft dus de volgende cijfers voor deze grootheden:

$A = 200 \times 1 \times 1 = 200$  (spec. warmte en densitest van water = 1 gesteld).

$$t_0 = 12.11.$$

$$w = 39.54.$$

$$B_0 = 100 \times 1.15 \times 0.7934 = 91.241.$$

$$t_1 = 12.00.$$

$$C = 315 \times 0.8746 = 275.499.$$

$$t_2 = 10.80.$$

Deze waarden in de vergelijking (1) substitueerende, vond ik voor  $Q$ , de verdunningswarmte, de waarde — 593.30 cal.

2<sup>de</sup> *Proef*. 200 c.M<sup>3</sup> water (temp. 12<sup>o</sup>.92) en 100 c.M<sup>3</sup>  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 8\frac{8}{9}\text{H}_2\text{O}$  (temp. 13<sup>o</sup>.20) gaven eene eindtemperatuur van 11<sup>o</sup>.78. De getallenwaarden zijn dus hier:

$$A = 200.$$

$$t_0 = 12.92.$$

$$w = 39.54.$$

$$B = 91.241.$$

$$t_1 = 13.20.$$

$$C = 275.499.$$

$$t_2 = 11.78.$$

Hieruit volgt eene tweede waarde van  $Q$  en wel — 580.69 cal. Het gemiddelde dezer waarden is dus — 587.00 cal.

De verdunningswarmte van  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 8\frac{8}{9}\text{H}_2\text{O}$  tot  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 26\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$  is dus — 587.00 cal. De warmte-wijziging <sup>1)</sup>, bij dit proces teweeggebracht, is dus, zooals te verwachten was, negatief.

---

<sup>1)</sup> Ik neem de vrijheid, het door THOMSEN ingevoerde woord „Wärmetönung,” aldus te vertalen.

De verdunningswarmte van eene oplossing van  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 8\frac{8}{9}\text{H}_2\text{O}$  tot  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 35\frac{5}{9}\text{H}_2\text{O}$  bepaalde ik door de volgende proef:

300 c.M<sup>3</sup> water (temp. 12°.92) en 100 c.M<sup>3</sup> van  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 8\frac{8}{9}\text{H}_2\text{O}$  (temp. 12°.60) gaven eene eindtemperatuur van 11°.64.

Voor de berekening had ik dus de volgende gegevens:

$$A = 300.$$

$$w = 39.54.$$

$$B = 115 \times 0.7934 = 91.241.$$

$$t_1 = 12.60.$$

$$C = 415 \times 0.8953 = 371.8495.$$

$$t_2 = 11.64.$$

Deze, in formule (1) gesubstitueerd, gaven mij voor  $Q$ , d. i. de gezochte verdunningswarmte, het cijfer — 751.41 cal.

Na de berekening dezer hulpgrootheden kan ik nu overgaan tot de berekening der oplossingswarmte van het colloidale zilver.

1<sup>ste</sup> Proef.

200 c.M<sup>3</sup> van de roode vloeistof (temp. 12°.41) en 100 c.M<sup>3</sup> van  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 8\frac{8}{9}\text{H}_2\text{O}$  (temp. 12°.41) gaven eene eindtemperatuur van 11°.24.

De grootheden van formule (1) worden dus:

$$A = 200.$$

$$w = 39.54.$$

$$t_0 = 12.41.$$

$$B = 91.241.$$

$$t_1 = 12.41.$$

$$C = 275.499.$$

$$t_2 = 11.24.$$

De geheele warmtewijziging is  $Q = -563.96$  cal. Deze is evenwel de som van de gezochte oplossingswarmte en de verdunningswarmte  $q = -587.00$  cal. Hieruit volgt dus voor de oplossingswarmte de waarde  $+23.04$  cal.

De oplossing van het zilver werd volgens VOLHARD getitreerd en was zoo verdund, dat 200 c.M<sup>3</sup> hiervan 8.5 c.M<sup>3</sup> der normale titervloeistof vereischten, dus  $8.5 \times 10.8 = 91.8$  milligram zilver bevatten. 1 Liter der gebruikte vloeistof bevatte dus 0.459 gram zilver. Ik vind derhalve voor de oplossingswarmte van:

|                                       |                         |               |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------|
| 0.459 gr. colloïdaal zilver op 1      | Liter water             | + 115.20 cal. |
| 1        »        »        »        » | 2.179        »        » | + 250.98 cal. |

2<sup>de</sup> Proef.

300 c.M<sup>3</sup> van de roode vloeistof (temp. 13°.04) en 100 c.M<sup>3</sup> van  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 8\frac{3}{9}\text{H}_2\text{O}$  (temp. 12°.98) gaven eene eindtemperatuur van 11°.96.

Hieruit vind ik voor de grootheden van formule (1):

$$A = 300.$$

$$w = 39.54.$$

$$t_0 = 13.04.$$

$$B = 12.941.$$

$$t_1 = 12.98.$$

$$C = 415 \times 0.8953 = 371.35.$$

$$t_2 = 11.96.$$

Hieruit volgt  $Q = -695.28$  cal. Hiervan de verdunningswarmte ten bedrage van  $-751.41$  cal. aftrekkende, vind ik voor de gezochte oplossingswarmte  $+56.13$  cal.

Ik titreerde 200 c.M<sup>3</sup> dezer oplossing volgens VOLHARD en vond, dat deze vereischten 82 c.M<sup>3</sup> decinormale titer-

vloeistof en dat zij dus  $82 \times 10.8 = 885.6$  milligram zilver bevatten. 1 Liter dezer vloeistof bevatte dus 4.428 gram zilver. Hieruit vind ik voor de oplossingswarmte van 4.428 gr. zilver 1 Liter water + 280.65 cal.

1        »        »        0.2258        »        »        + 126.73 »

Uit de twee gevonden cijfers blijkt, dat de meest geconcentreerde vloeistof de minst bestendige is.

### § 13. Omzettingwarmte van colloïdaal zilver in gewoon zilver.

Ik veranderde het colloïdale zilver door middel van verdund zwavelzuur in gewoon zilver. De sterkte van het zwavelzuur bepaalde ik op de volgende wijze:

1.8839 gr. gekristalliseerd zuringzuur ( $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ ) werd in water opgelost en tot een volumen van 100 c.M<sup>3</sup> gebracht. 33 c.M<sup>3</sup> dezer oplossing neutraliseerden 29.9 c.M<sup>3</sup> eener oplossing van kalihydraat, terwijl 25 c.M<sup>3</sup> dezer laatste oplossing ter neutralisatie vereischten 1.07 c.M<sup>3</sup> van het door mij gebruikte zwavelzuur.

Daar 100 c.M<sup>3</sup> zuringzuur-oplossing 1.8839 gr. gekristalliseerd zuur, dus 1.344 gram zuur bevatten, volgt hieruit dat 1.07 c.M<sup>3</sup> zwavelzuur overeenkomen met  $\frac{33}{29.9} \times 25 = 28.45$  c.M<sup>3</sup> zuringzuur en dus 0.29166 gram  $SO_3$  bevatten of: 100 c.M<sup>3</sup> zwavelzuur bevatten 0.27258 gram  $SO_3$ .

Ik wil hier opmerken, dat ik bij de titratie, om mij onafhankelijk van het kooldioxyde te maken, 't welk misschien door de oplossing van kalihydraat was opgenomen, als indicator methyl-oranje gebruikte, zooals door LUNGE is aanbevolen.

Ik vond nu in de tabellen van KOLB <sup>1)</sup> voor de densiteit 1.206 en het gewichtsgehalte aan  $\text{SO}_3$  22.75 %. Het zuur kan dus worden voorgesteld door  $\text{SO}_3 + 18.1 \text{H}_2\text{O}$ .

De specifieke warmte ontleende ik, door interpolatie, aan de volgende tabel van THOMSEN: <sup>2)</sup>

$q$  = Specifieke warmte van  $\text{SO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$

| $n$          | $q$    |
|--------------|--------|
| 10 . . . . . | 0.7005 |
| 20 . . . . . | 0.821  |
| 50 . . . . . | 0.9185 |

en vond dus voor de specifieke warmte van het door mij gebruikte zwavelzuur  $\text{SO}_3 + 18.1 \text{H}_2\text{O}$ , de waarde 0.798.

Voor de specifieke warmte van het colloïdale zilver nam ik aan die van het gewone zilver, namelijk 0.057.

De berckening der uitkomsten geschiedde nu volgens de vergelijking:  $(A + w)(t_2 - t_0) + B(t_2 - t_1) = Q \dots (2)$ , waarin

$A$  produkt van gewicht en spec. warmte v. colloïdaal zilver.

$w$  waterwaarde.

$t_0$  aanvangstemperatuur van het zilver.

$B$  produkt van vol., dens. en spec. warmte v. h. zwavelzuur.

$t_1$  aanvangstemperatuur van het zwavelzuur.

$t_2$  eindtemperatuur.

$Q$  omzettingwarmte.

Ik bepaalde de omzettingwarmte door de volgende twee proeven:

1<sup>ste</sup> Proef. 1.4927 gr. colloïdaal zilver (temp. 8°.80) en

<sup>1)</sup> *Chemiker-Kalender* 1882, pag. 115.

<sup>2)</sup> *Thermo-Chemische Untersuchungen*, I, 38.

200 c.M<sup>3</sup> zwavelzuur (temp. 10°.80), gaven een eindtemperatuur van 10°.84. Hieruit volgen de volgende waarden der grootheden:

$$A = 1.4927 \times 0.057 = 0.0851.$$

$$w = 39.54.$$

$$t_0 = 8.80.$$

$$B = 200 \times 1.206 \times 0.798 = 192.4676.$$

$$t_1 = 10.80.$$

$$t_2 = 10.84.$$

Waaruit ik voor  $Q$  vond: + 88.535 cal. De omzettingswarmte bedraagt dus

$$\text{voor } 1.4927 \text{ gr. } + 88.535 \text{ cal.}$$

$$\text{voor } 1 \text{ gr. } + 59.312 \text{ cal.}$$

2<sup>de</sup> *Proef*. 1.9454 gr. colloïdaal zilver (temp. 10°.05) en 200 c.M<sup>3</sup> zwavelzuur (temp. 10°.84), gaven een eindtemperatuur van 11°.21. Hieruit volgen de gegevens:

$$A = 1.9454 \times 0.057 = 0.1109.$$

$$w = 39.54.$$

$$t_0 = 10.05.$$

$$B = 192.4776.$$

$$t_1 = 10.84.$$

$$t_2 = 11.21.$$

Ik vind hieruit voor  $q$  + 117.853 cal. De omzettingswarmte bedraagt dus

$$\text{voor } 1.9454 \text{ gr. } 117.853 \text{ cal.}$$

$$\text{» } 1 \text{ gr. } 60.580 \text{ cal.}$$

Het gemiddelde is dus 59.95 cal. of in een rond getal 60.

Deze omzettingswarmte is ook weder een bewijs, dat het colloïdale zilver als eene minder stabiele modificatie van gewoon zilver is te beschouwen.

## § 14. Slotsom.

Uit de door mij gedane proeven meen ik de volgende gevolgtrekkingen te mogen afleiden:

1°. De roode vloeistof, verkregen door reductie van zilvernitraat door middel van ferro-citraat, is eene oplossing van colloïdaal zilver in water. (Zie Hoofdstuk II, A en II, B.)

2°. Eene zuurstof-verbinding van zilver wordt langs dezen weg niet verkregen.

3°. Het colloïdale zilver is eene minder stabiele modificatie van gewoon zilver.

## STELLINGEN.

ILLINOIS

ST. LOUIS

## STELLINGEN.

---

### I.

Te recht zegt DITTMAR (*Chemical News* 61, 75): «I venture to hope that the publication of this notice will cause those chemists, who hitherto (after having become convinced that  $O : H$  is less than 16) have persisted in referring their atomic weights to  $H = 1$ , will give up this absurd practice, and, as sensible people, adopt  $O = 16$  as their standard. The sixteenth part of the atomic weight of oxygen, surely, is as good an unit as one could desire to have.»

### II.

Tegen de berekening der atoomgewichten, voorkomende in het handboek van OSTWALD, kunnen gewichtige bedenkingen worden ingebracht.

### III.

Het «asymmetrisch koolstofatoom» verklaart de draaiing van het polarisatievlak door vloeistoffen niet.

## IV.

CROOKE's protyltheorie is onjuist.

## V.

Onder labiel en stabiel evenwicht moet in de scheikunde geheel iets anders worden verstaan dan in de mechanica.

## VI.

Het is ongeoorloofd, om, wanneer een element niet in het periodiek systeem past, daaruit te besluiten, dat of het atoomgewicht foutief is, of het element eene samengestelde stof is.

## VII.

Noch de spanningstheorie van BAEYER, noch de tetraëdertheorie van VAN 'T HOFF geven eene verklaring van het feit, dat meervoudige binding zwakker is dan de enkelvoudige.

## VIII.

De calorie moet door haar mechanisch equivalent worden gedefinieerd.

## IX.

Bij nauwkeurige thermometers heeft het geen nut de lengte van 1 graad grooter dan 10 millimeters te maken.

## X.

De ijscalorimeter van BUNSEN is de eenige, die geschikt is voor nauwkeurige proeven.

## XI.

Terecht zegt GUILLAUME (*La Nature* 1889), dat de nauwkeurigheid der uitkomsten van physische metingen veel langzamer toeneemt dan de wortel uit het aantal waarnemingen.

## XII.

Onjuist is het gezegde van HELMHOLTZ, dat alleen een goed experimentator een goed theoreticus, en omgekeerd, kan zijn.

## XIII.

De densiteit van vaste stoffen is even goed eene constante als die van vloeistoffen of gassen, maar onze experimenteele bepalingen geven te kleine waarden.

## XIV.

Vloeistof-moleculen zijn in de meeste gevallen niet samengestelder dan de overeenkomstige gasmoleculen.

## XV.

De argumenten, door LOCKYER aangevoerd voor de eenheid van stof, zijn onhoudbaar.

## XVI.

GRÜNWARD's hypothese, volgens welke zuurstof, waterstof, magnesium, cadmium en koolstof uit twee «Ur-elemente» zouden zijn opgebouwd, is onjuist.

## XVII.

Het potentiaalverschil tusschen metalen vindt zijn oorzaak in de potentiaalverschillen tusschen de metalen en de lucht.

## XVIII.

Het gebruik van het woord vloeistof ook voor gassen verdient afkeuring.

## XIX.

De toepassing der quaternions op problemen uit de mechanica en de mathematische physica wordt dringend gevorderd.

## XX.

Bij de behandeling der quaternions moet de methode, volgens welke men deze in den vierledigen vorm schrijft, op den voorgrond worden geplaatst.

## XXI.

Het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen geeft *geene* vereenvoudiging in het oplossen van vraagstukken uit de mechanica.

## XXII.

Het gebruik der determinanten moest reeds op de middelbare scholen worden ingevoerd.

## XXIII.

Hoewel de symbolische methode voor het oplossen van differentiaalvergelijkingen in de praktijk dikwerf uitstekende diensten bewijst, is zij theoretisch de zwakste en levert voor de studie dezer vergelijkingen veel minder diensten op dan de methode van den integreerenden factor.

## XXIV.

De afplatting der aarde kan beter door den slinger dan door graadmetingen bepaald worden.

## XXV.

Er bestaat geen verband tusschen parallaxis, eigen beweging en helderheid van vaste sterren.

## XXVI.

De meening, als zou het opsporen van asteroïden onnut zijn, moet als onjuist worden beschouwd.

## XXVII.

De beschouwing van BECKER, volgens welke meta-kieselzuur moet worden opgevat als een mengsel van ortho- en polykieselzuur, is de beste.

## XXVIII.

Het is te betreuren, dat de geschiedenis der natuurwetenschappen niet meer wordt beoefend.

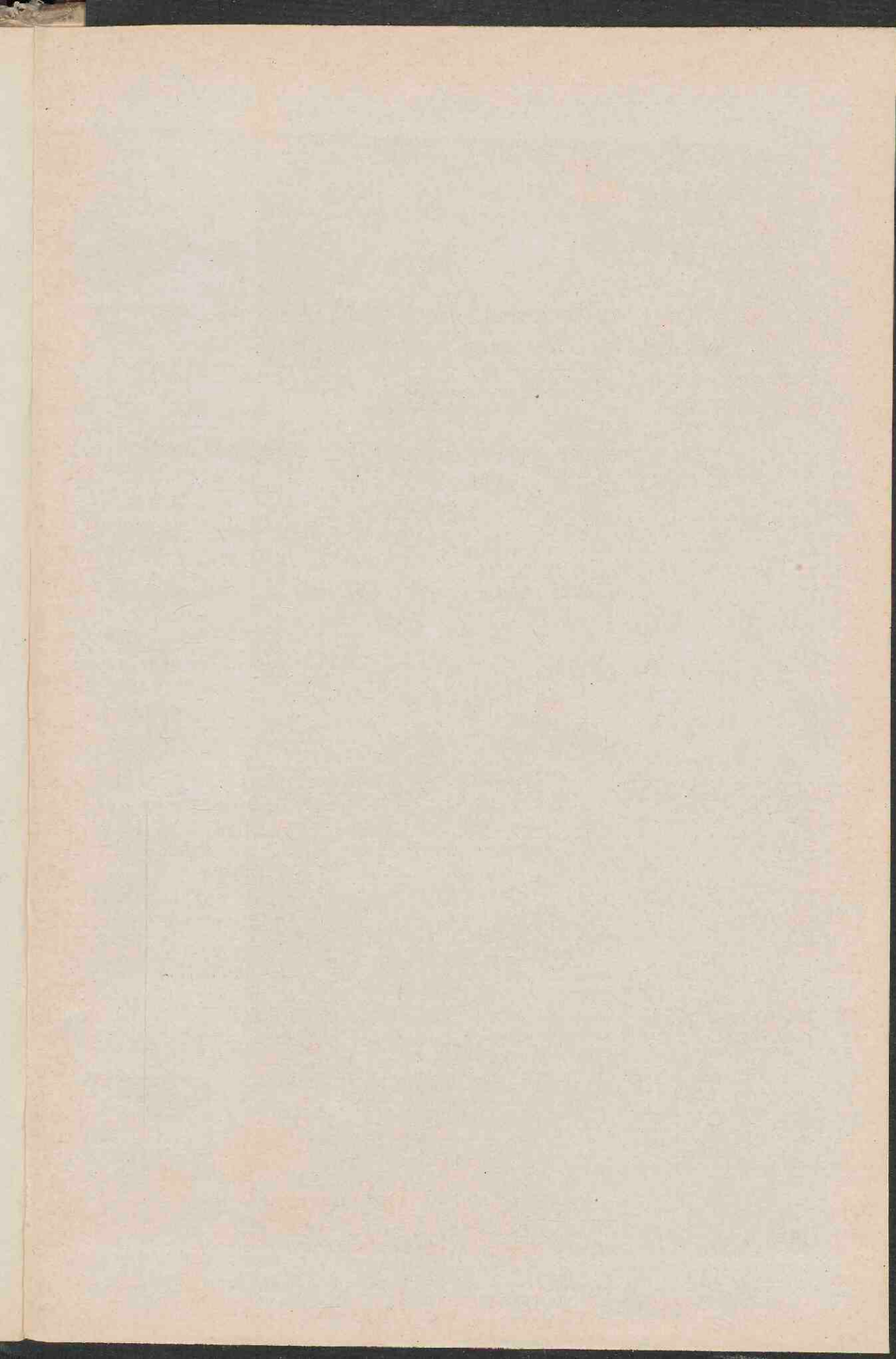
## XXIX.

De kennis der oude talen moest voor aanstaande medici verplicht worden gesteld.

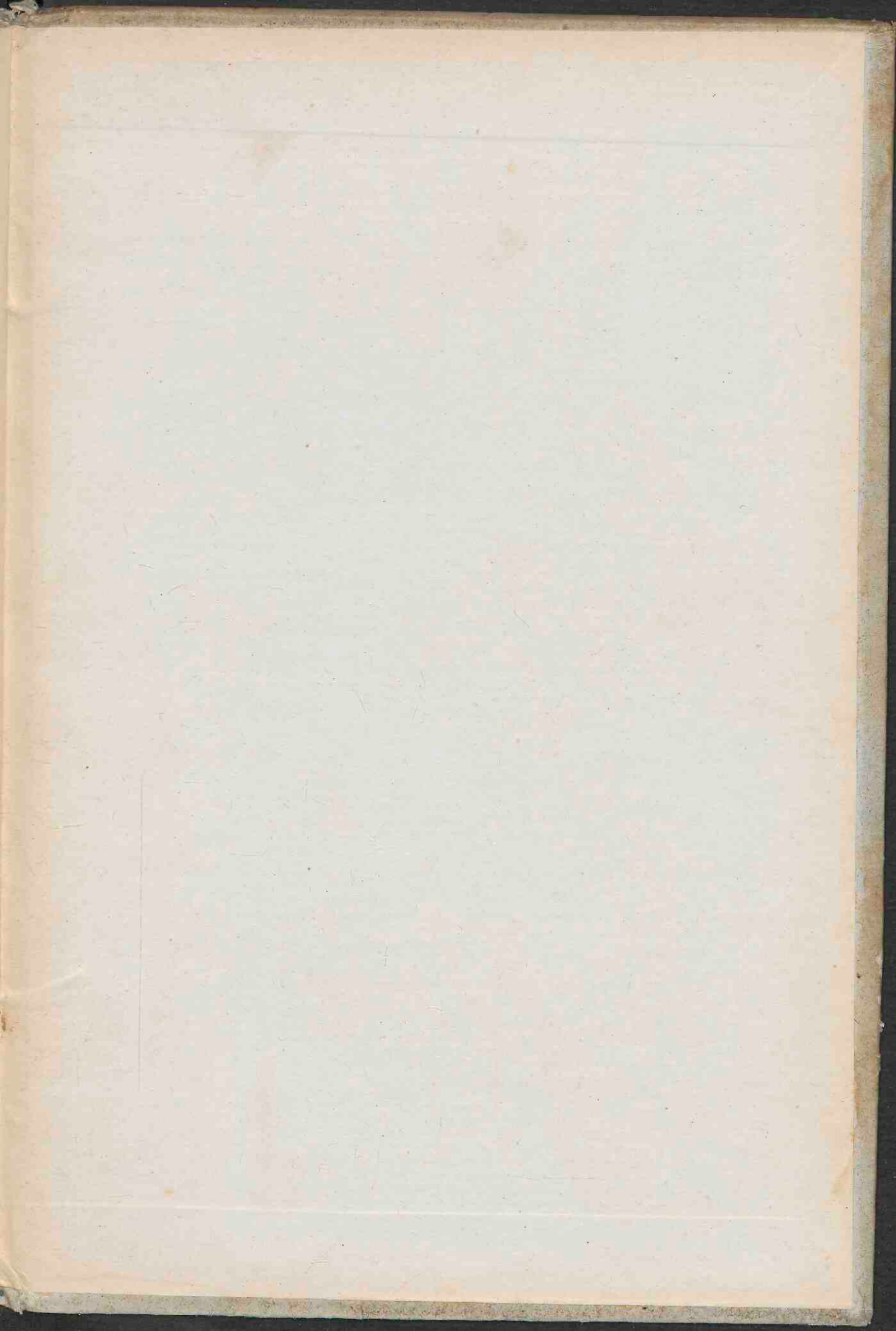
## XXX.

Kunst en wetenschap zijn aan elkander verwant.

---









A